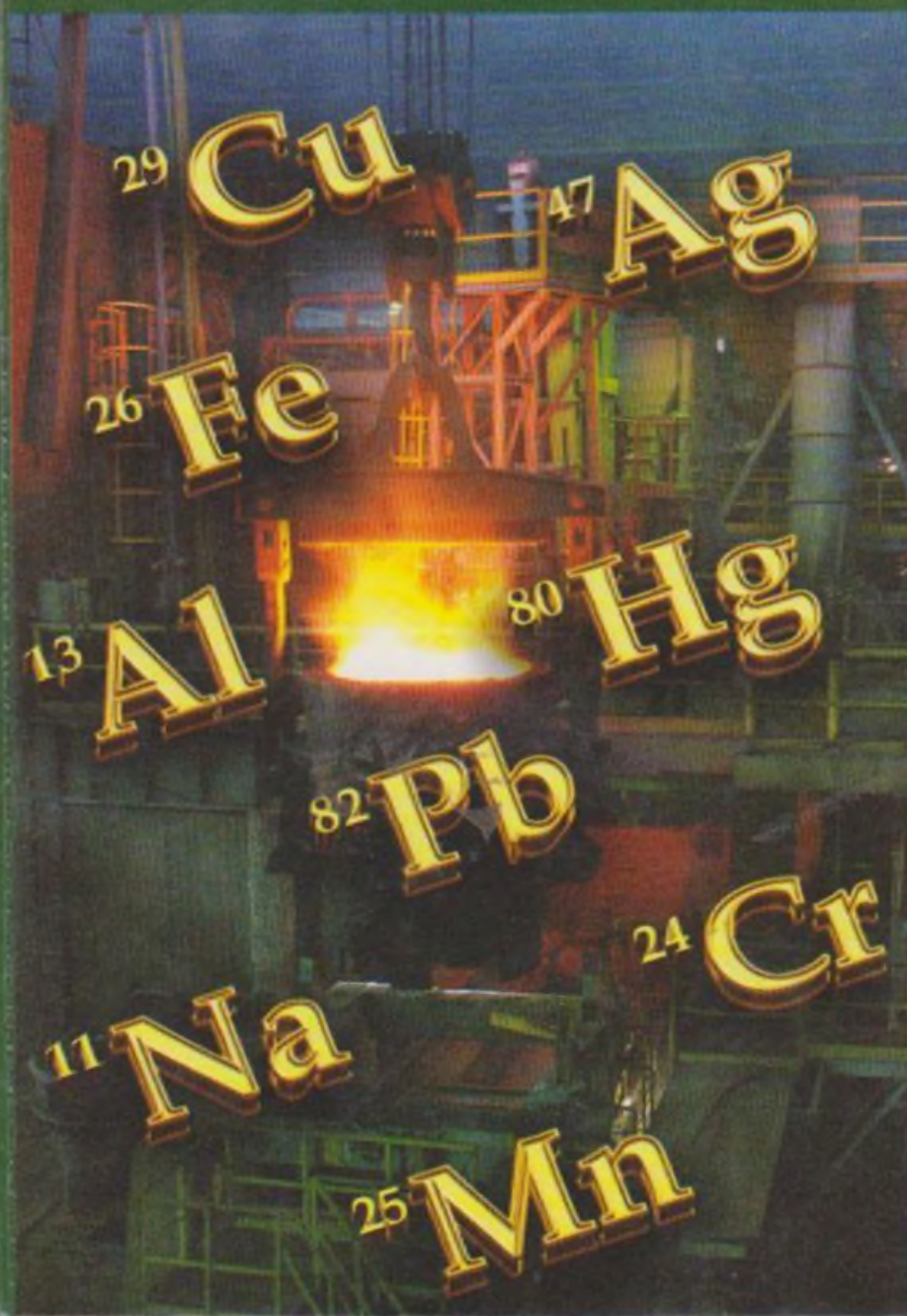


И.И. Новошинский
Н.С. Новошинская

ХИМИЯ

ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ



10

класс

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ЗАПОЛНЯЮЩИЕ ПОДГРУППЫ	Г Р У П П Ы																Ы			А VIII В																													
		А	І	В	А	ІІ	В	ІІІ	А	В	ІV	А	В	V	А	В	VI	А	В	VII	А																													
1	1s	H 1 1.008 0.05 ВОДОРОД																(H)			2 He 4.003 0.029 ГЕЛИЙ			Символ Атомный Электроотри- элемента номер цательность																										
2	2s	Li 3 6.941 0.97 0.159 Be 4 9.012 1.47 0.104 B 5 2.01 2.50 3.07 3.50 4.00 4.999 5.00 5.998 6.941 7.003 7.941 8.005 8.993 9.012 10.811 12.011 14.007 15.999 18.998 20.179																10 Ne			ЛИТИЙ			Распределение электронов по энергетическим уровням																										
	2p	ЛИТИЙ																БЕРИЛЛИЙ			БОР			УГЛЕРОД			АЗОТ			КИСЛОРОД			ФТОР			НЕОН														
3	3s	Na 11 22.99 0.92 0.171 Mg 12 24.312 1.23 0.148 Al 13 26.982 1.47 0.131 Si 14 28.086 1.74 0.107 P 15 30.974 2.1 0.092 S 16 32.064 2.60 0.081 Cl 17 35.453 2.93 0.073 Ar 18 39.948 3.006 0.066																18 Ar			НАТРИЙ			МАГНИЙ			АЛЮМИНИЙ			КРЕМНИЙ			ФОСФОР			СЕРА			ХЛОР			АРГОН								
	3p	НАТРИЙ																МАГНИЙ			АЛЮМИНИЙ			КРЕМНИЙ			ФОСФОР			СЕРА			ХЛОР			АРГОН														
4	4s	K 19 39.102 0.91 0.216 Ca 20 40.08 1.04 0.169 Sc 21 44.956 1.20 0.157 Ti 22 47.90 1.32 0.148 V 23 50.941 1.45 0.140 Cr 24 51.996 1.58 0.145 Mn 25 54.938 1.60 0.128 Fe 26 55.847 1.64 0.123 Co 27 58.933 1.79 0.118 Ni 28 58.70 1.75 0.114																26 Fe			КАЛИЙ			КАЛЬЦИЙ			СКАНДИЙ			ТИТАН			ВАНАДИЙ			ХРОМ			МАРГАНЕЦ			ЖЕЛЕЗО			КОБАЛЬТ			НИКЕЛЬ		
	3d	29 Cu 1.75 63.546 30 Zn 1.69 65.37 31 Ga 1.82 69.72 32 Ge 2.02 72.59 33 As 2.12 74.922 34 Se 2.48 78.96 35 Br 2.74 79.904 36 Kr 3.00 83.80																36 Kr																																
	4p	МЕДЬ																ЦИНК			ГАЛЛИЙ			ГЕРМАНИЙ			МЫШЬЯК			СЕЛЕН			БРОМ			КРИПТОН														
5	5s	Rb 37 85.468 0.89 0.229 Sr 38 87.62 0.99 0.184 Y 39 88.906 1.11 0.170 Zr 40 91.22 1.22 0.159 Nb 41 92.906 1.23 0.159 Mo 42 95.94 1.30 0.152 Tc 43 98 1.30 0.139 Ru 44 101.07 1.42 0.141 Rh 45 102.91 1.45 0.136 Pd 46 106.4 1.35 0.057																46 Pd			РУБИДИЙ			СТРОНЦИЙ			ИТТРИЙ			ЦИРКОНИЙ			НИОБИЙ			МОЛИБДЕН			ТЕХНЕЦИЙ			РУТЕНИЙ			РОДИЙ			ПАЛЛАДИЙ		
	4d	47 Ag 1.42 107.868 48 Cd 1.46 112.41 49 In 1.49 114.82 50 Sn 1.72 118.69 51 Sb 1.89 121.75 52 Te 2.01 127.60 53 I 2.21 126.905 54 Xe 3.00 131.30																54 Xe																																
	5p	СЕРЕБРО																КАДМИЙ			ИНДИЙ			ОЛОВО			СУРЬМА			ТЕЛЛУР			ИОД			КСЕНОН														
6	6s	Cs 55 132.905 0.88 0.252 Ba 56 137.34 0.97 0.206 La 57 138.906 1.08 0.192 Hf 72 178.49 1.23 0.148 Ta 73 180.948 1.33 0.141 W 74 183.85 1.40 0.136 Re 75 186.20 1.46 0.131 Os 76 190.2 1.52 0.127 Ir 77 192.22 1.55 0.123 Pt 78 195.08 1.44 0.122																78 Pt			ЦЕЗИЙ			БАРИЙ			ЛАНТАН			ГАФНИЙ			ТАНТАЛ			ВОЛЬФРАМ			РЕНИЙ			ОСМИЙ			ИРИДИЙ			ПЛАТИНА		
	(4f)	79 Au 1.42 196.967 80 Hg 1.44 200.59 81 Tl 1.44 204.37 82 Pb 1.55 207.19 83 Bi 1.62 208.98 84 Po 1.76 210 85 At 1.90 210 86 Rn 3.00 222																86 Rn																																
	5d	81 Tl 1.44 204.37 82 Pb 1.55 207.19 83 Bi 1.62 208.98 84 Po 1.76 210 85 At 1.90 210 86 Rn 3.00 222																86 Rn																																
6p	ЗОЛОТО																РУТУТЬ			ТАЛЛИЙ			СВИНЕЦ			ВИСМУТ			ПОЛОНИЙ			АСТАТ			РАДОН															
7	7s	Fr 87 223 0.86 0.245 Ra 88 226 0.97 0.204 Ac 89 227 1.00 0.190 Rf 104 261 1.23 0.148 Db 105 262 1.33 0.141 Sg 106 266 1.36 0.131 Bh 107 268 1.37 0.128 Hs 108 277 1.40 0.123 Mt 109 268 1.45 0.123 Ds 110 271 1.45 0.123																110 Ds			ФРАНЦИЙ			РАДИЙ			АКТИНИЙ			РЕЗЕРФОРДИЙ			ДУБНИЙ			СИБОРГИЙ			БОРИЙ			ХАССИЙ			МЕЙТНЕРИЙ			ДАРМШТАДИЙ		
	(5f)	223 226 227 261 262 266 268 277 268 271																																																

* ЛАНТАНОИДЫ 4f	Ce 58 140.12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140.907 ПРАЗЕОДИЙ	Nd 60 144.24 НИОДИЙ	Pm 61 144.912 ПРОМЕТТИЙ	Sm 62 150.4 САМАРИЙ	Eu 63 151.96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157.25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 158.925 ТЕРБИЙ	Dy 66 162.5 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164.93 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167.26 ЭРБИЙ	Tm 69 168.93 ТУЛИЙ	Yb 70 173.05 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174.967 ЛУТЕЦИЙ
** АКТИНОИДЫ 5f	Th 90 232 ТОРИЙ	Pa 91 231 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238 УРАН	Np 93 237 НЕПУТУНИЙ	Pu 94 244 ПУТОНИЙ	Am 95 243 АМЕРИЦИЙ	Cm 96 247 КУРИЙ	Bk 97 247 БЕРКЛИЙ	Cf 98 251 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 252 ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 257 ФЕРМИЙ	Md 101 258 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 102 259 НОБЕЛИЙ	Lr 103 260 ЛОУРЕНСИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Легенда:

- а-элементы
- р-элементы
- д-элементы
- f-элементы
- А - основные подгруппы
- В - побочные подгруппы

1 - атомные номера элементов, которым соответствуют простые вещества - металлы, даны на белом фоне

2 - атомные номера элементов, которым соответствуют простые вещества - металлы, даны на цветном фоне

Усиление окислительных свойств ионов														
Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺
Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn
Усиление восстановительных свойств атомов														
Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Be	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

И. И. Новошинский
Н. С. Новошинская

ХИМИЯ

10

класс

ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ

Учебник
для общеобразовательных
учреждений

Рекомендовано
Министерством образования и науки
Российской Федерации
(экспертиза РАН и РАО 2007 г.)

Москва
«Русское слово»
ОАО «Московские учебники»
2008

ББК 24 я72
Н76

Новошинский И. И., Новошинская Н. С.

Н76 Химия. Учебник для 10 класса общеобразовательных учреждений.
Профильный уровень. — М.: ООО «ТИД «Русское слово — РС»,
2008. — 424 с.

ISBN 978-5-9932-0069-9

Учебник «Химия» создан на основе стандарта среднего (полного) общего образования (*профильный уровень*) и позволяет подготовиться к любым формам контроля знаний по химии, в том числе и Единому государственному экзамену.

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.

Доступный язык изложения, богатый иллюстративный материал, разнообразные задачи — все это поможет учащимся усвоить содержание курса общей химии.

Рекомендован Министерством образования и науки Российской Федерации.

ББК 24 я72

ISBN 978-5-9932-0069-9

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

Как работать с учебником

Уважаемые старшеклассники!

Вы окончили основную школу и решили продолжить образование в старшей школе, выбрав при этом углубленное изучение курса химии. Материал этого учебника направлен на углубление и обобщение знаний, полученных вами в 8–9 классах. Например, в первой и второй главах на более высоком уровне дано представление о состоянии электронов в атомах, об энергетических уровнях и подуровнях, о валентных возможностях атомов, природе и свойствах химической связи. Далее рассматриваются основные закономерности протекания химических процессов, в том числе электролиза и коррозии, общие свойства неметаллов и металлов, научные принципы химического производства и отдельные аспекты охраны окружающей среды.

Для повторения некоторых вопросов вам понадобятся учебники для 8 и 9 классов.

Работая с учебником, не забывайте, как правильно им пользоваться. Изложение материала в учебнике последовательно: не усвоив материал одного параграфа, вы можете столкнуться с трудностями при изучении следующего. При чтении текста прежде всего обращайтесь внимание на научные термины, формулировки, обобщения и законы, которые выделены различными шрифтами или специальными знаками.

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 термины или понятия можно найти с помощью предметного указателя, расположенного в конце учебника.

В конце параграфов приведены разнообразные вопросы, упражнения и задачи. Выполнение этих заданий будет способствовать более полному усвоению материала и поможет вам при самоконтроле полученных знаний. Ответы к расчетным задачам даны в конце книги. Если вы затрудняетесь ответить на тот или иной вопрос, прочитайте параграф еще раз.

Дорогие учащиеся! Продолжая изучать химию, помните, что полученные знания пригодятся вам как в трудовой деятельности, так и в повседневной жизни. Они помогут вам понять окружающий вас мир, определить свое место в природе и обществе.

Успехов вам в изучении химии!

Условные обозначения



Материал для повторения.



Материал, на который следует обратить особое внимание.



Пример решения задачи, выполнения задания.



Лабораторный опыт.

Т Тестовые задания с выбором одного или нескольких правильных ответов из предложенных.

Материал, который подлежит изучению, но не включается в требования к уровню подготовки выпускников.

Строение атома.

Периодический закон и Периодическая система химических элементов

Д. И. Менделеева

§ 1

СОСТАВ АТОМА. НУКЛИДЫ



Вспомните, что атом — наименьшая частица химического элемента. Из курса химии 8 класса вам известно, что:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, очень малое по размеру: радиус атомного ядра примерно в 100 000 раз меньше радиуса атома.

2. Согласно протонно-нейтронной теории ядро атома состоит из *протонов* и *нейтронов* (общее название — *нуклоны*). Протон 1_1p обладает массой 1,0073 а.е.м. (~ 1 а.е.м.) и условным зарядом $+1$. Масса нейтрона 1_0n составляет 1,0087 а.е.м. (~ 1 а.е.м.), заряд равен 0.

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

$$A = Z + N.$$

Это уравнение связывает между собой все три характеристики атомного ядра: массовое число, число протонов и число нейтронов.

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 (атомным номером) Z :

$$N = A - Z.$$

3. В ядре сосредоточена почти вся масса атома, так как масса электронов — очень малая величина.

4. 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.

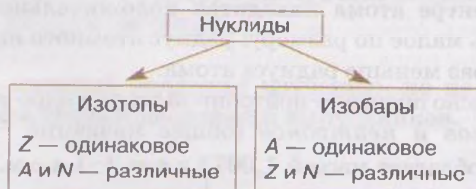
Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. При обозначении нуклида (атома) массовое число указывают вверху слева от символа элемента, а число протонов в ядре — слева внизу.

Например: $^{17}_8\text{O}$ — нуклид (атом) кислорода с числом протонов, т. е. зарядом ядра, 8 и массовым числом 17.

В природе встречаются нуклиды (атомы) с одинаковым числом протонов (Z) или массовым числом (A). В связи с этим различают два вида нуклидов (схема 1).

Схема 1

Виды нуклидов



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

Изотопы элементов не имеют собственных названий. Исключением является водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия: ^1_1H — протий, ^2_1D — дейтерий, ^3_1T — тритий.

Изобары — это атомы (нуклиды) разных элементов, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер.

В табл. 1 приведены примеры изотопов и изобаров среди природных нуклидов.

Таблица 1

Примеры изотопов и изобаров среди природных нуклидов

Изотопы				Изобары			
Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N
$^{32}_{16}\text{S}$	16	32	16	$^{40}_{18}\text{Ar}$	18	40	22
$^{33}_{16}\text{S}$	16	33	17	$^{40}_{19}\text{K}$	19	40	21
$^{34}_{16}\text{S}$	16	34	18	$^{40}_{20}\text{Ca}$	20	40	20
$^{36}_{16}\text{S}$	16	36	20				

ВОПРОСЫ
И ЗАДАНИЯ

Т 1. Число нейтронов в ядре атома $^{65}_{29}\text{Cu}$ равно:

- а) 26; б) 16; в) 46; г) 36.

2. Перенесите в тетрадь табл. 2 и заполните свободные клетки.

Таблица 2

Символ элемента	Атомный номер	Массовое число	Число		
			протонов	нейтронов	электронов
$^{31}_{15}\text{P}$					
			26	30	
	50	119			
		127			53
		201	80		

3. Простое вещество, образованное химическим элементом X, реагирует с хлором с образованием соединения состава XCl_2 . Определите, какой это элемент, если его ион в соединении XCl_2 содержит 18 электронов.

4. Записаны сведения о нуклидах:

$^{65}_{29}\text{Э}$, $^{39}_{19}\text{Э}$, $^{40}_{20}\text{Э}$, $^{24}_{12}\text{Э}$, $^{65}_{30}\text{Э}$, $^{25}_{12}\text{Э}$.

Выпишите отдельно символы нуклидов (атомов), которые являются изотопами и изобарами.

5. Составьте электронные схемы строения атомов фосфора, аргона и железа.

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

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.

ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА

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, например способен к дифракции.

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 полученные точки, которые в совокупности образуют картину, напоминающую облако (рис. 1). Там, где электрон может быть обнаружен чаще, чем в других местах, облако более плотное и точки расположены гуще.



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 найти электрон составляет 90–95%, называть атомной орбиталью.

Пространство вокруг ядра атома, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют атомной орбиталью.*

Например, в атоме водорода наиболее вероятно нахождение электрона 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.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ

В современной модели атома для описания орбиталей и электронов используют квантовые числа.

1. Главное квантовое число n характеризует энергию электрона на данного энергетического уровня и определяет размеры электронного облака (орбитали); оно принимает целочисленные значения от 1 до бесконечности: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty$.

Энергетический уровень составляют орбитали и электроны с одинаковым значением главного квантового числа. Чем меньше значение n , тем меньше энергия электрона и прочнее его связь с ядром. По мере удаления электрона от ядра на более высокий энергетический уровень его потенциальная энергия возрастает, а связь с ядром ослабевает. Поэтому менее прочно связаны с ядром электроны внешнего энергетического уровня.

Энергетические уровни обозначают цифрами в соответствии со значением n или прописными буквами латинского алфавита:

Значение n :	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня:	K	L	M	N	O	P	Q

Энергия электрона и радиус электронного облака возрастают, связь электрона с ядром ослабевает

* Дано упрощенное понятие орбитали.

Значения энергии электронов в пределах одного уровня могут несколько различаться, поэтому энергетический уровень содержит *энергетические подуровни*, что отражает орбитальное квантовое число.

2. Орбитальное (побочное, или азимутальное) квантовое число l характеризует энергию электрона данного подуровня и определяет форму электронного облака; оно принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Энергетические подуровни имеют и буквенные обозначения (табл. 3).

Таблица 3

Обозначения энергетических подуровней

Значения n	Значения l	Буквенные обозначения
1	0	s
2	0	s
	1	p
3	0	s
	1	p
	2	d
4	0	s
	1	p
	2	d
	3	f

Каждому значению орбитального квантового числа соответствует определенная форма электронного облака (орбитали) (рис. 2):

- ♦ s -орбитали имеют форму шара (сферы);
- ♦ p -орбитали — форму гантели (объемной восьмерки);
- ♦ d - и f -орбитали — сложную пространственную конфигурацию.

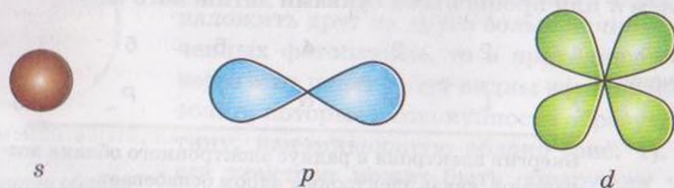


Рис. 2. Формы s -, p - и d -орбиталей

Энергетический подуровень образуют орбитали и электроны с одинаковыми значениями орбитального квантового числа. Число подуровней на уровне равно значению главного квантового числа. Так, первый уровень ($n = 1$) имеет один s -подуровень; второй ($n = 2$) — два подуровня — s - и p -подуровни; третий ($n = 3$) соответственно три подуровня — s -, p - и d -подуровни и т. д.

Электроны s -подуровня называют s -электронами, p -подуровня соответственно p -электронами и т. д.

При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией (E) обладают s -электроны, затем p -, d - и f -электроны:

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

Как отмечалось выше, с увеличением значения главного квантового числа n энергия электронов всех подуровней возрастает в соответствии с увеличением размера орбитали. Сравните размеры орбиталей одной и той же формы, находящихся на разных энергетических уровнях (рис. 3).

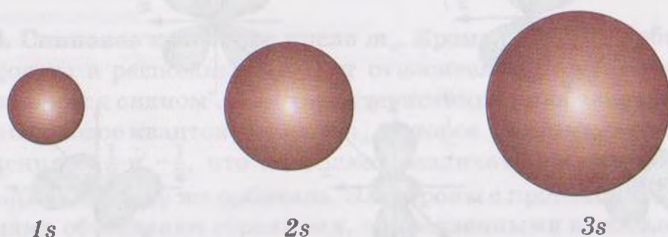


Рис. 3. Сравнительные размеры $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей

3. Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Например, для s -орбитали возможна единственная ориентация в пространстве, p -орбитали располагаются под прямым углом друг к другу вдоль трех осей координат (x, y, z), для d -орбиталей характерно пять положений в пространстве (рис. 4).

Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом, оно принимает целочисленные значения — положительные и отрицательные — в пределах от $-l$ через 0 до $+l$, всего $(2l + 1)$ значений (табл. 4).

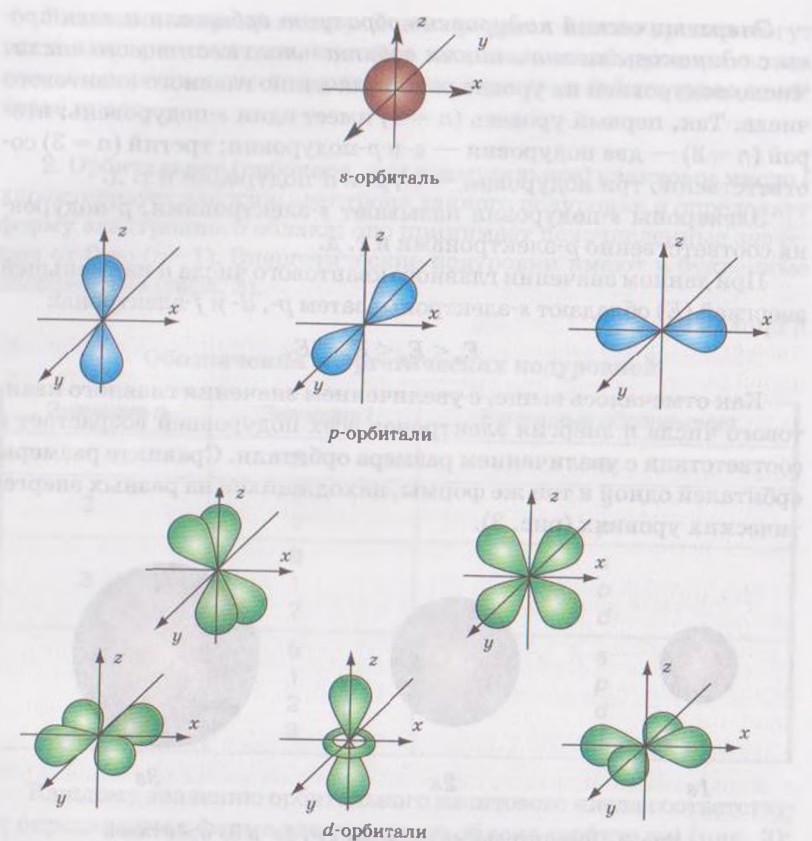


Рис. 4. Расположение s -, p - и d -орбиталей в пространстве

Таблица 4

Значения магнитного квантового числа

Значения l	Значения m_l
0 (s)	0
1 (p)	-1, 0, +1
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

Число значений m_l определяет число атомных орбиталей данного (s -, p -, d -, f -) подуровня. Так, для s -подуровня возможно одно значение магнитного квантового числа: $m_l = 0$, следовательно, на s -подуровне одна орбиталь. Условно (графически) атомную орбиталь изображают в виде квадрата (квантовой ячейки) \square или черточки —. Мы будем пользоваться вторым способом изображения орбиталей. Для p -подуровня возможны три значения магнитного квантового числа: $m_l = -1, 0, +1$, следовательно, на p -подуровне три орбитали (— — —). Для d -подуровня ($l = 2$) возможны пять значений магнитного квантового числа: $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; на d -подуровне пять орбиталей (— — — — —), а на f -подуровне ($l = 3$) — семь орбиталей (— — — — — — —).

Таким образом, каждая орбиталь и электрон, который находится на этой орбитали, характеризуются тремя квантовыми числами: n, l, m_l . Они определяют размер, форму и ориентацию орбиталей в пространстве.

4. Спиновое квантовое число m_s . Кроме размеров орбиталей, их формы и расположения друг относительно друга электроны различаются спином*. Для характеристики спина электрона введено спиновое квантовое число m_s , которое принимает только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, что позволяет различать электроны, занимающие одну и ту же орбиталь. Электроны с противоположными спинами обозначают стрелками, направленными в разные стороны: \uparrow и \downarrow .

Если на атомной орбитали находится один электрон, то его называют *неспаренным* и обозначают \uparrow или \downarrow , если два, то это *спаренные* электроны (с противоположными спинами), их обозначают $\uparrow\downarrow$.

На каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Это следует из **принципа Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.**

Иными словами, у любых двух электронов хотя бы одно из квантовых чисел n, l, m_l или m_s должно быть различным.

* Упрощенно спин можно представить как собственное вращение электрона вокруг своей оси. Более точное понятие спинового квантового числа рассматривается в квантовой механике.



Вольфганг Паули
(1900—1958)

Швейцарский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. Сформулировал (1925) принцип, названный его именем. Предсказал существование нейтрино. В 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

В табл. 5 представлено распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням согласно принципу Паули.

**Распределение электронов
по энергетическим уровням и подуровням**

Таблица 5

Энергетический уровень n	Энергетический подуровень	Число атомных орбиталей m_l	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			на подуровне $(2l+1)$	на уровне n^2	на подуровне $2(2l+1)$	на уровне $2n^2$
1	s	—	1	1	2	2
2	s	—	1	4	2	8
	p	---	3		6	
3	s	—	1	9	2	18
	p	---	3		6	
	d	-----	5		10	
4	s	—	1	16	2	32
	p	---	3		6	
	d	-----	5		10	
	f	-----	7		14	

Из таблицы следует, что на s -подуровне (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, на p -подуровне (три орбитали) — шесть, на d -подуровне (пять орбиталей) — десять и т. д. 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 — $2n^2$.



На внешнем энергетическом уровне не может быть больше восьми электронов (исключение — элемент палладий, в атоме которого внешний уровень содержит восемнадцать электронов).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как называются и какую форму имеют орбитали при $l = 0$, $l = 1$ и $l = 2$?
2. Сколько орбиталей содержит f -подуровень? Укажите возможное число электронов на этом подуровне.
3. Определите число орбиталей и число электронов на пятом энергетическом уровне.
4. Сравните состояние в атоме электронов по набору их квантовых чисел: $n = 5$, $l = 1$, $m_l = 1$ и $n = 5$, $l = 1$, $m_l = 0$.

§ 3

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ

Распределение электронов в атомах по энергетическим уровням и подуровням определяет химические свойства вещества, поэтому более подробно рассмотрим строение электронных оболочек атомов.

Распределение электронов в атоме можно изображать:

- ♦ 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*, которую составляют на основе принципа наименьшей энергии;
- ♦ по атомным орбиталям (квантовым ячейкам) в виде графической схемы строения энергетических уровней атома (*электронно-графической формулы*), которую составляют на основе правила Хунда.

ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕЙ ЭНЕРГИИ

Электроны в атоме распределяются в соответствии с принципом наименьшей энергии (электрон должен обладать наименьшей энергией и наиболее прочной связью с ядром). Энергия электрона в основном определяется значениями главного и орбитального

квантовых чисел, поэтому *сначала заполняются подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l ($n + l$) является наименьшей* (первое правило Клечковского). Например, энергия электрона на $4s$ -подуровне ($n + l = 4 + 0 = 4$) меньше, чем на $3d$ ($n + l = 3 + 2 = 5$), поэтому сначала заполняется $4s$ -, а затем $3d$ -подуровень.

Если для двух подуровней суммы значений n и l ($n + l$) равны, то сначала заполняется подуровень с меньшим значением n (второе правило Клечковского). Например, для подуровней $5s$, $3d$, $4p$ суммы значений n и l равны пяти. В этом случае сначала заполняются подуровни с меньшими значениями главного квантового числа n , т. е. в последовательности: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$. Исключения из этих правил наблюдаются тогда, когда энергии близких подуровней мало отличаются друг от друга. Так, подуровень $5d$ заполняется одним электроном раньше, чем подуровень $4f$; подуровень $6d$ заполняется двумя электронами раньше, чем подуровень $5f$.

ЭЛЕКТРОННАЯ ФОРМУЛА АТОМА

В электронной формуле атома цифрой записывают главное квантовое число (энергетический уровень), затем буквой (s, p, d, f) обозначают орбитальное квантовое число (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:

- ♦ атомный номер элемента в Периодической системе (он равен заряду ядра и числу электронов в его атоме);
- ♦ номер периода (он равен числу энергетических уровней, на которых находятся электроны);
- ♦ 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 расположен химический элемент.

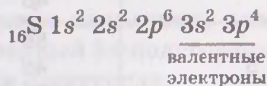
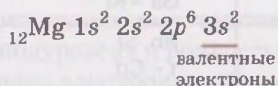
Последовательность заполнения уровней и подуровней для атомов элементов малых периодов представлена в табл. 6.

Таблица 6

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

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

Рассмотрим, как составить электронные формулы атомов химических элементов третьего периода — магния и серы. По Периодической системе химических элементов определяем атомные номера данных элементов, которые соответственно равны 12 и 16. Это значит, что 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. Сера относится к *p*-элементам, так как электронами заполняется *p*-подуровень вне-

шнего уровня, валентными являются $3s$ - и $3p$ -электроны, число валентных электронов (шесть) соответствует номеру группы.

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. *Номер заполняющегося d -подуровня на единицу меньше номера периода Периодической системы, в котором расположен химический элемент*, например 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 они проявляют высшую степень окисления $+2$. Для d -элементов III–VII групп число валентных электронов равно номеру группы.

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней для атомов элементов четвертого и пятого периодов представлена в табл. 7.

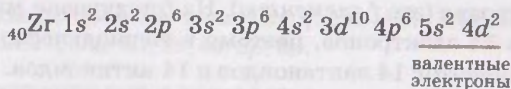
Таблица 7

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

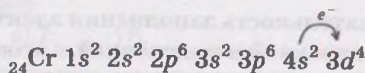
Составим электронную формулу атома химического элемента пятого периода циркония. По Периодической системе химических элементов определяем атомный номер данного элемента, который равен 40. Это значит, что на пяти энергетических уровнях

атома циркония содержится 40 электронов. Запишем электронную формулу:

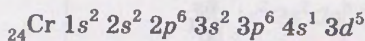


Согласно электронной формуле цирконий относится к *d*-элементам, так как в его атоме заполняется электронами *d*-подуровень предвнешнего уровня, валентными являются 5*s*- и 4*d*-электроны, число валентных электронов (четыре) соответствует номеру группы.

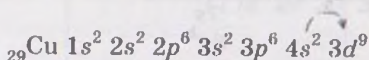
При написании электронных формул атомов следует учитывать так называемый *проскок электрона*, который объясняется повышенной устойчивостью полностью или наполовину заполненных подуровней (*s*¹ или *s*², *d*⁵ или *d*¹⁰ и т. д.). Так, в атомах, электронная конфигурация которых близка к устойчивой (*d*⁴, *d*⁹), электрон с внешнего уровня «проскакивает» на формируемый уровень. Например, в атоме хрома происходит «проскок» электрона с 4*s*-подуровня на 3*d*-подуровень:



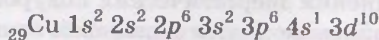
В результате устойчивому состоянию атома хрома соответствует следующая электронная формула:



(оба подуровня стали наполовину заполненными: 4*s*¹ и 3*d*⁵). «Проскок» электрона происходит в атоме меди:



В результате получаются устойчивые наполовину заполненный 4*s*-подуровень и полностью заполненный 3*d*-подуровень. Следовательно, электронная формула меди следующая:



То же происходит и в атомах элементов ниобия Nb, молибдена Mo, серебра Ag, золота Au, рутения Ru, родия Rh, платины Pt, палладия Pd.

В атомах лантаноидов (шестой период) и актиноидов (седьмой период) заполняется электронами *f*-подуровень третьего снаружи электронного уровня (это *f*-элементы). На *f*-подуровне максимально может быть 14 электронов, поэтому в Периодической системе химических элементов 14 лантаноидов и 14 актиноидов. Номер заполняющегося *f*-подуровня на две единицы меньше номера периода Периодической системы, в котором расположен элемент (т. е. в атомах элементов шестого периода заполняется 4*f*-подуровень).

Валентные электроны *f*-элементов могут находиться на трех внешних уровнях (на *s*-подуровне внешнего уровня, *d*-подуровне предвнешнего уровня и *f*-подуровне третьего снаружи уровня). Лантаноиды в большинстве своих соединений проявляют степень окисления +3, для актиноидов от тория до урана наиболее характерная степень окисления элементов возрастает от +4 до +6, а затем снижается до +3.

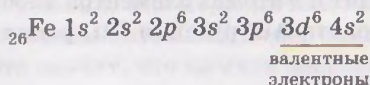
Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней атомов элементов шестого и седьмого периодов представлена в табл. 8.

Таблица 8

Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах элементов шестого и седьмого периодов

Период	Подуровень	Элементы
6	6 <i>s</i>	Cs, Ba
	5 <i>d</i> ¹	La
	4 <i>f</i>	Ce – Lu
	5 <i>d</i>	Hf – Hg
	6 <i>p</i>	Tl – Rn
7	7 <i>s</i>	Fr, Ra
	6 <i>d</i> ¹	Ac
	5 <i>f</i>	Th – Lr
	6 <i>d</i>	Rf – Ds

В вышеприведенных электронных формулах указана последовательность заполнения энергетических подуровней. На практике обычно электронные формулы записывают в порядке возрастания главного квантового числа:



1. Расположите орбитали в порядке увеличения энергии находящегося на них электрона: $4d$, $2s$, $4s$, $3p$, $5p$.
- Т** 2. Электронная схема атома серы:
а) $2e^- 8e^- 8e^-$; б) $2e^- 8e^- 6e^-$; в) $2e^- 8e^- 4e^-$; г) $2e^- 8e^- 7e^-$.
3. Составьте электронные формулы атомов фтора, калия, аргона и титана; укажите их валентные электроны. К какому электронному семейству (s -, p -, d -элементы) относятся эти химические элементы?
- Т** 4. Элемент с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ — это:
а) хлор; б) железо; в) кальций; г) марганец.
- Т** 5. Порядковый номер элемента, у которого валентные электроны атома имеют конфигурацию $3s^2 3p^3$, равен:
а) 12; б) 15; в) 10; г) 17.
- Т** 6. В атоме кальция число полностью заполненных энергетических подуровней равно:
а) 4; б) 5; в) 7; г) 6.
7. Установите соответствие между символом элемента и электронной конфигурацией его атома.

Символ элемента

Электронная конфигурация атома

1) As

А) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

2) K

Б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

3) Zn

В) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

4) P

Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

§ 4

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 этом пользуются следующими обозначениями: черточка — орбиталь, стрелка — электрон.

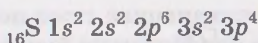
При распределении электронов по орбиталям соблюдается правило Хунда: *на орбиталях данного подуровня располагаются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами* (т. е. устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов на подуровне).



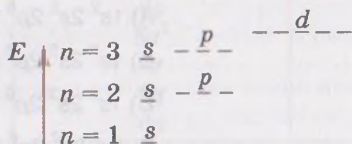
Фридрих Хунд
(1896—1997)

Немецкий физик. Принимал участие в разработке основного метода квантовой химии — метода молекулярных орбиталей. Научные работы посвящены квантовой химии, спектроскопии, магнетизму, истории физики.

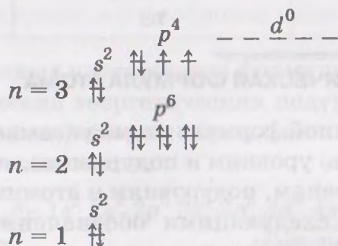
В качестве примера составим электронно-графическую формулу атома серы. Сначала запишем электронную формулу:



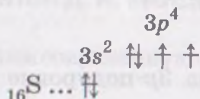
Затем каждый энергетический уровень представим в виде подуровней и орбиталей (вспомните, что на s -подуровне имеется одна орбиталь, на p -подуровне — три орбитали и т. д.):



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



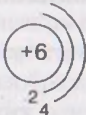
Графически обычно представляют не все электроны атома, а только валентные. Так, в атоме серы валентными являются $3s$ - и $3p$ -электроны:



Рассмотренные выше способы изображения электронных конфигураций атомов представлены в табл. 9 на примере атома углерода.

Таблица 9

Изображения электронных конфигураций атомов

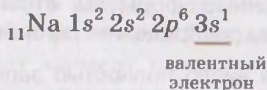
Элемент	Электронная схема	Электронная формула	Электронно-графическая формула
${}_6\text{C}$		$1s^2 2s^2 2p^2$	$ \begin{array}{l} n=2 \quad \begin{array}{c} 2s^2 \\ \uparrow\downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} 2p^2 \\ \uparrow \uparrow - \end{array} \\ n=1 \quad \begin{array}{c} 1s^2 \\ \uparrow\downarrow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



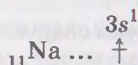
Задание. Составьте электронные формулы атомов натрия, фосфора и ванадия; валентные электроны распределите по орбиталям.

Решение

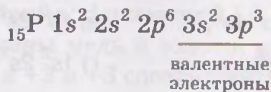
Порядковый номер натрия — 11, это элемент третьего периода, следовательно, на трех энергетических уровнях его атома содержится 11 электронов. Составляем электронную формулу атома натрия:



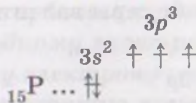
Валентный электрон расположен на $3s$ -орбитали:



Подобным образом составляем электронную формулу атома фосфора:

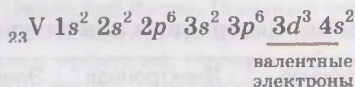


Валентные электроны распределим по орбиталям:

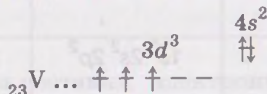


Размещение электронов на $3p$ -подуровне показано согласно правилу Хунда.

Ванадий — d -элемент четвертого периода, в его атоме заполняется электронами d -подуровень предвнешнего уровня:



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

- Составьте электронные схемы, электронные и электронно-графические формулы атомов магния и фтора.
- Напишите электронные формулы атомов азота и алюминия; валентные электроны распределите по орбиталям.
- Т** 3. В атоме железа число полностью заполненных энергетических уровней равно:
а) 3; б) 4; в) 1; г) 2.
- Составьте электронные формулы следующих ионов:
а) Cr^{3+} ; б) S^{2-} ; в) Mg^{2+} ; г) Br^- .
- Т** 5. Иону Ca^{2+} соответствует электронная формула:
а) $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^2$; в) $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^5 \ 4s^1$;
б) $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6$; г) $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^4$.

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.

Заряд ядра (атомный номер элемента) является главной характеристикой атома. Заряд ядра определяет число электронов в атоме, строение энергетических уровней, свойства элемента и его положение в Периодической системе химических элементов (далее — Периодическая система).

Периодическая система — естественная классификация химических элементов, основанная на периодическом законе. Графически ее изображают в виде таблицы «Периодическая система химических элементов» (см. первый форзац). В настоящее время существует несколько вариантов графического построения Периодической системы. В нашей стране наиболее распространен короткопериодный вариант. Вы знаете, что такая таблица разделена на семь периодов, десять рядов и восемь групп.

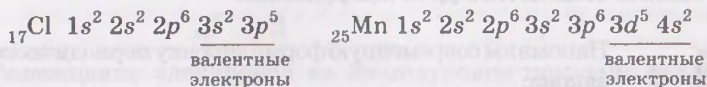
Период — это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер атомов; атомы этих элементов имеют в основном состоянии одинаковое число энергетических уровней, на которых находятся электроны.

Номер периода указывает на число занятых электронами энергетических уровней в атомах элементов, относящихся к данному периоду (в этом физический смысл номера периода). Исключение составляет элемент пятого периода *палладий*, в атомах которого четыре энергетических уровня. Первые три периода называются малыми, остальные — большими.

Группа — это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число валентных электронов.

Номер группы указывает на число валентных электронов в атоме (в этом физический смысл номера группы). Однако из данного правила есть исключения: *d*-элементы I и VIII групп. Например, в I группе расположены медь и золото, которые могут проявлять степени окисления +2 и +3 соответственно.

Валентные электроны могут находиться как на внешнем уровне, так и на внешнем и предвнешнем уровнях. Например, сравним строение атомов хлора и марганца, которые находятся в VII группе:



В атомах хлора валентные электроны находятся на внешнем уровне ($3s^2 3p^5$), а в атомах марганца — два электрона на внешнем уровне ($4s^2$) и пять электронов на предпоследнем ($3d^5$). Число валентных электронов как для атомов хлора, так и для атомов марганца равно номеру группы. Различие в строении атомов обуславливает различие в свойствах простых веществ, образуемых атомами этих элементов (хлор — типичный неметалл, марганец — типичный металл), и подразделение групп на подгруппы.

Различают три вида подгрупп.

♦ **Главные подгруппы, или подгруппы А** (их составляют *s*- и *p*-элементы), — вертикальные ряды элементов, атомы которых имеют сходное строение внешнего энергетического уровня. В состав главных подгрупп входят элементы малых и больших периодов. Главные подгруппы, за исключением главных подгрупп I и VIII групп, начинаются во втором периоде.

♦ **Побочные подгруппы, или подгруппы В** (их составляют *d*-элементы), — вертикальные ряды элементов, атомы которых имеют сходное строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней. В состав побочных подгрупп входят элементы больших периодов. Побочные подгруппы начинаются в четвертом периоде. Первая побочная подгруппа находится в III группе (Sc, Y, La, Ac), а десятая — во II группе (Zn, Cd, Hg).

♦ **Вторые побочные подгруппы** (их составляют *f*-элементы) — вертикальные ряды элементов, большинство атомов которых имеют сходное строение трех внешних уровней. Вторые побочные подгруппы начинаются с шестого периода. Все они входят в III группу. Каждая подгруппа состоит из одного лантаноида и одного актиноида.

Таким образом, каждый четный период дает начало новому виду подгрупп.



VIII группа, помимо главной подгруппы (подгруппы благородных газов), включает не одну, а три побочные подгруппы: подгруппу железа, подгруппу кобальта, подгруппу никеля.

1. Приведите электронные конфигурации двух последних энергетических уровней атомов элементов VI группы. Назовите элементы главной и побочной подгрупп. Укажите: а) сходства и различия в строении атомов элементов этих подгрупп; б) высшую степень окисления атомов элементов VI группы. Приведите формулы высших оксидов. Какими свойствами обладают эти оксиды?
2. Что такое период? Сколько периодов содержит Периодическая система химических элементов?
3. Укажите, какой признак положен в основу подразделения элементов на периоды.
4. Что такое группа, подгруппа? Какие признаки служат основой для объединения элементов: а) в группы; б) в подгруппы?
- Т** 5. Номер группы в Периодической системе химических элементов соответствует числу:
а) всех электронов в атоме;
б) валентных электронов в атоме;
в) электронов на внешнем уровне атома;
г) уровней, по которым распределены электроны в атоме в основном состоянии.

§ 6

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДАХ

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. 10).

**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	Слабый окислитель	Слабый окислитель	Окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель	Химически инертен
Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида	$+1$ Li_2O основный оксид LiOH сильное основание	$+2$ BeO амфотерный оксид Be(OH)_2 амфотерный гидроксид	$+3$ B_2O_3 кислотный оксид H_3BO_3 очень слабая кислота	$+4$ CO_2 кислотный оксид H_2CO_3 слабая кислота	$+5$ N_2O_5 кислотный оксид HNO_3 сильная кислота	—	—	—
Устойчивость газообразных водородных соединений	—	—	—	-4 CH_4	-3 NH_3 не очень устойчивое	-2 H_2O устойчивое	-1 HF очень устойчивое	—
Свойства водных растворов газообразных водородных соединений	—	—	—	—	Основные	Амфотерные	Кислотные	—

Примечание. Устойчивость CH_4 рассматривают в курсе органической химии.

Во втором периоде с увеличением зарядов ядер атомов происходит последовательное увеличение числа электронов на внешнем уровне и уменьшение радиусов атомов. Во втором периоде, как и в других малых периодах, наблюдается быстрое уменьшение атомных радиусов, так как в атомах заполняется внешний уровень. Он наиболее удален от ядра атома и поэтому *легко деформируется (сжимается)*.

Следствием быстрого изменения радиусов атомов является быстрое ослабление металлических и восстановительных свойств простых веществ, образованных атомами данных элементов, усиление неметаллических и окислительных свойств, возрастание кислотных свойств оксидов и т. д. Завершается период элементом неоном 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 электронных слоев в атомах не изменяется;

- ◆ радиусы атомов уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев 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;

- ◆ максимальная (положительная) степень окисления элементов увеличивается;

- ◆ минимальная (отрицательная) степень окисления элементов изменяется от -4 до -1 .

БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ

В четных рядах **четвертого и пятого периодов** 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. 11).

Таблица 11

Изменение радиусов атомов *d*-элементов четвертого периода

Группа	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe — 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 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 образует 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.

В четных рядах **шестого и седьмого периодов** между *s*- и *p*-элементами расположены не только *d*-элементы, но и *f*-элементы, в атомах которых заполняется *f*-подуровень третьего снаружи энергетического уровня. Данный уровень находится еще ближе к ядру и поэтому *деформируется (сжимается) еще в меньшей степени* по сравнению с предвнешним и особенно с внешним уровнем. Это приводит к еще более медленному уменьшению радиусов атомов. Так, при

переходе от $_{58}\text{Ce}$ (0,198 нм) к $_{65}\text{Tb}$ (0,178 нм) радиусы атомов уменьшаются только на 0,020 нм. По этой причине как лантаноиды, так и актиноиды очень близки по химическим свойствам. Следовательно, свойства простых веществ и свойства соединений элементов в четных рядах шестого и седьмого периодов изменяются еще более медленно по сравнению с четвертым и пятым периодами. Уменьшение радиусов атомов (ионов) лантаноидов и актиноидов называют соответственно *лантаноидным* или *актиноидным сжатием*.

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 и в совсем незначительной — от строения третьего снаружи уровня).

Из сказанного выше можно сделать следующие выводы:

- ♦ начало каждого периода совпадает с началом заполнения нового энергетического уровня в атомах элементов;
- ♦ каждый период начинается элементом, атомы которого образуют 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.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** Число энергетических уровней, на которых распределены электроны в основном состоянии атома, равно:
а) атомному номеру элемента; в) номеру группы;
б) заряду ядра; г) номеру периода.
- Т 2.** Наибольший радиус имеет атом:
а) брома; б) цинка; в) кальция; г) германия.
- 3.** Напишите формулы газообразных водородных соединений химических элементов третьего периода. Выберите из них вещество, которое наиболее активно реагирует:
а) со щелочью; б) с кислотой.
Укажите, какие свойства проявляют выбранные водородные соединения в водном растворе.

Т 4. Формула высшего оксида элемента с электронной конфигурацией атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$:

а) ЭО; б) Э₂O₃; в) ЭО₂; г) Э₂O₅.

Укажите, какие свойства проявляет данный оксид. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих эти свойства.

5. Вычислите объем оксида серы(IV), который образуется при взаимодействии 16 г серы и 22,4 л (н. у.) кислорода.

§ 7

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУППАХ

ГЛАВНЫЕ ПОДГРУППЫ



Изменение характеристик и свойств атомов элементов и их соединений в главных подгруппах рассмотрим на примере главных подгрупп II и VII групп (табл. 12 и 13).

Таблица 12

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

Период	Элемент и заряд ядра атома	Строение внешнего энергетического уровня	Радиус атома, нм	Относительная электроотрицательность	Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида	
2	¹⁴ Be	2s ²	0,104	1,5	BeO амфотерный оксид	Be(OH) ₂ амфотерный гидроксид
3	¹² Mg	3s ²	0,148	1,2	MgO основной оксид	Mg(OH) ₂ основание средней силы
4	²⁰ Ca	4s ²	0,169	1,0	CaO основной оксид	Ca(OH) ₂ сильное основание
...
6	⁵⁶ Ba	6s ²	0,206	0,9	BaO основной оксид	Ba(OH) ₂ сильное основание

Таблица 13

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

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

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра (сверху вниз):

- ♦ число электронов на внешнем уровне 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.

ПОБОЧНЫЕ ПОДГРУППЫ

Изменение свойств простых веществ, характеристик и свойств атомов элементов и их соединений в побочных подгруппах рассмотрим на примере побочной подгруппы VI группы (табл. 14).

Таблица 14

Характеристики и свойства атомов элементов побочной подгруппы VI группы и их соединений

Период	Элемент и заряд ядра атома	Радиус атома, нм	Относительная электроотрицательность	Кислотно-основные свойства высшего оксида и гидроксида	
4	$_{24}\text{Cr}$	0,145	1,56	CrO_3 кислотный оксид	H_2CrO_4 кислота средней силы
5	$_{42}\text{Mo}$	0,152	1,30	MoO_3 кислотный оксид	H_2MoO_4 слабая кислота
6	$_{74}\text{W}$	0,136	1,40	WO_3 кислотный оксид	H_2WO_4 очень слабая кислота

Из приведенных данных следует, что в побочных подгруппах с увеличением заряда ядра (сверху вниз):

- ♦ радиусы атомов изменяются неравномерно: при переходе от элемента четвертого периода к элементу пятого периода происходит некоторое увеличение радиуса атома, а при дальнейшем переходе к элементу шестого периода радиус атома уменьшается при резком возрастании заряда ядра. Это объясняется влиянием лантаноидного сжатия на атомы элементов шестого периода, расположенных после лантаноидов, начиная с гафния. Благодаря тому что атомы элементов побочных подгрупп пятого и шестого периодов имеют не только сходное электронное строение, но и практически одинаковые радиусы, в химических свойствах образованных ими веществ наблюдается более близкое сходство, чем в случае элементов четвертого и пятого периодов. Так, цирконий по свойствам значительно ближе к гафнию, чем к титану, молибден сходен с вольфрамом в большей степени, чем с хромом, и т. д.;

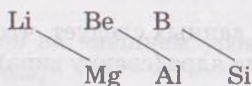
- ♦ относительная электроотрицательность, как и радиусы атомов, изменяется неравномерно;

- ♦ восстановительные свойства простых веществ (металлов), образуемых атомами этих элементов, ослабляются;
- ♦ основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются;
- ♦ кислотные свойства оксидов и гидроксидов ослабляются.

Рассмотренные особенности побочных подгрупп не затрагивают элементы подгруппы скандия, так как лантан стоит перед лантаноидами и его атомы не испытывают влияния лантаноидного сжатия, а актиний стоит перед актиноидами и его атомы не испытывают влияния актиноидного сжатия. Поэтому свойства элементов и их соединений в подгруппе скандия изменяются так же, как и в главных подгруппах.

Что касается лантаноидов и актиноидов, то атомы всех *f*-элементов образуют простые вещества — типичные металлы с высокой восстановительной активностью. У актиноидов металлические свойства выражены несколько сильнее, чем у лантаноидов.

В Периодической системе можно проследить и некоторые закономерности изменения свойств простых веществ и соединений элементов в диагональном направлении. Так, наблюдается некоторое сходство свойств простых веществ и соединений элементов, находящихся в разных группах и в разных периодах, например:



Диагональное сходство объясняется тем, что уменьшение радиусов атомов в периодах (слева направо) приблизительно компенсируется эффектом увеличения радиусов атомов в группах (сверху вниз).

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

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните сходство в свойствах атомов химических элементов и образуемых ими простых веществ:

а) щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs;

б) галогенов F, Cl, Br.

Укажите характерные свойства щелочных металлов и галогенов.

2. Определите, у какого вещества из пары веществ, формулы которых приведены ниже, сильнее выражены свойства:

а) восстановительные — K или Ca, Mg или Ca, Ca или Zn, V или Ta;

б) окислительные — Si или S, S или Se, P или As;

в) 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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_2$ или $\text{Hf}(\text{OH})_2$;

г) кислотные — H_3PO_4 или H_3AsO_4 , H_2SO_4 или HClO_4 , HMnO_4 или HReO_4 ;

д) кислотные — H_2S или H_2Se , H_2Se или HBr , HF или HI .

- Т** 3. Кислотные свойства наиболее ярко выражены у вещества, формула которого:

а) HF; б) H_2S ; в) H_3N ; г) HCl.

4. 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, вид подгруппы;

заряд и состав ядра;

электронная формула атома, электронное семейство;

свойства простого вещества (металлические или неметаллические);

формулы высшего оксида и гидроксида, газообразного водородного соединения и их свойства (основные, кислотные или амфотерные).

5. Определите объем сероводорода (н.у.), который образуется при взаимодействии 0,5 моль сульфида цинка с 200 см^3 20%-ного раствора хлороводорода ($\rho = 1,098 \text{ г/см}^3$).

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.

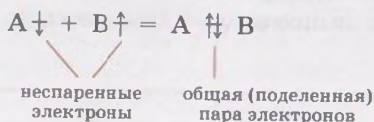
§ 8

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Ковалентная связь — это химическая связь, возникающая в результате образования общих для взаимодействующих атомов электронных пар.

Ковалентная связь может образоваться по обменному и донорно-акцепторному механизмам.

При образовании ковалентной связи по обменному механизму каждый атом предоставляет на образование общей электронной пары по одному неспаренному электрону с противоположными спинами:



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

Механизм возникновения ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода из атомов (рис. 5).

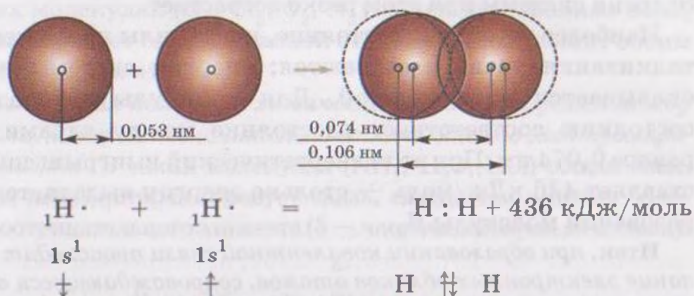


Рис. 5. Образование молекулы водорода

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;
- ♦ 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 (рис. 6) и образованием общего (связующего) облака, которое обладает повышенной электронной плотностью в пространстве между ядра-

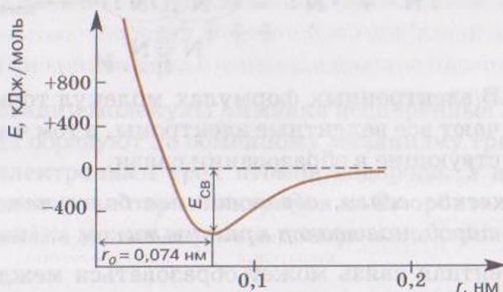


Рис. 6. Изменение энергии при взаимодействии двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами

ми (см. рис. 5). Однако при дальнейшем сближении атомов силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения. Энергия системы при этом резко возрастает.

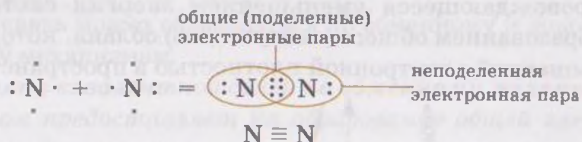
Наиболее устойчиво состояние, когда силы притяжения и отталкивания уравниваются; энергия системы при этом оказывается минимальной. Для молекулы водорода этому состоянию соответствует расстояние между ядрами атомов, равное 0,074 нм. При этом энергетический выигрыш системы составляет 436 кДж/моль — столько энергии выделяется при образовании молекулы H_2 .

Итак, при образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов, сопровождающееся выделением энергии. Связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются облака.

При образовании ковалентной связи каждый атом приобретает завершённый энергетический уровень.



Ковалентные связи могут быть одинарными, двойными, тройными, что определяется, в частности, 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:



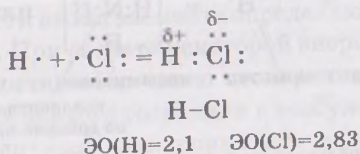
В электронных формулах молекул точками обозначают все валентные электроны, в том числе и не участвующие в образовании связи.

Химические связи, образованные более чем одной электронной парой, называют кратными.

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 (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2) общая электронная пара, которая образует связь, в равной степени принадлежит обоим соединяющимся атомам.

Ковалентная полярная химическая связь образуется между атомами, которые незначительно отличаются по электроотрицательности. В таких молекулах (NH_3 , H_2O , HCl) общая электронная пара, которая образует связь, смещается к атому более электроотрицательного элемента (δ — частичный заряд на атомах):



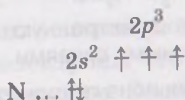
Чем больше разность электроотрицательностей атомов элементов, тем выше абсолютное значение заряда и тем более полярна ковалентная связь.

При образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму один атом (донор) предоставляет неподеленную пару электронов, а другой (акцептор) — свободную орбиталь:



донор акцептор ковалентная связь

Так, атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:

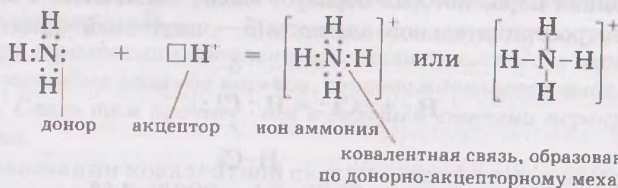


При образовании молекулы аммиака неспаренные $2p$ -электроны атома азота образуют по обменному механизму три электронные пары с электронами трех атомов водорода. У атома азота остается неподеленная пара электронов на $2s$ -орбитали, поэтому молекула аммиака может служить донором электронов:



Образование химической связи по донорно-акцепторному механизму рассмотрим на примере взаимодействия молекулы аммиака с ионом водорода.

Ион водорода (например, образовавшийся при диссоциации воды или кислоты) имеет свободную орбиталь, поэтому является акцептором электронов. При взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода неподеленная электронная пара азота переходит на свободную орбиталь 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: Cl_2 , H_2S , HBr , H_2O , NH_3 , BeH_2 .

2. Объясните изменение полярности связи в ряду молекул:

а) $\text{PH}_3-\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}$; б) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}$.

Для каждого ряда составьте электронную формулу молекулы с наиболее полярными ковалентными связями.

3. Изобразите схему образования иона гидроксония H_3O^+ из иона H^+ и молекулы воды. Укажите:

а) донор и акцептор электронной пары;

б) степени окисления атома кислорода и его валентности в молекуле воды и в ионе гидроксония.

Т 4. Ковалентной полярной связью связаны частицы в:

а) бrome; б) графите; в) железе; г) воде.

5. К раствору массой 104 г с массовой долей хлорида бария 10% добавили $91,6 \text{ см}^3$ раствора ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) с массовой долей серной кислоты 10%. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе.

ВАЛЕНТНОСТЬ И ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМА В СВЕТЕ ТЕОРИЙ СТРОЕНИЯ АТОМА И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

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

Количественно она определяется числом химических связей, которые атом данного элемента образует с другими атомами. 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.

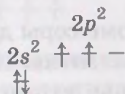
Спаренные валентные электроны при возбуждении могут разъединяться при наличии свободных орбиталей на том же уровне, т. е. *валентное возбуждение атома (далее возбуждение)* — это переход валентных электронов с одной орбитали на другую в пределах того же энергетического уровня.

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 углерода, кислорода, серы и железа.

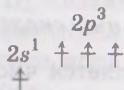
Углерод — элемент главной подгруппы IV группы, следовательно, валентные электроны его атома расположены на внешнем энергетическом уровне. Электронная формула атома углерода — $1s^2 2s^2 2p^2$, т. е. углерод относится к p -элементам. Валентные электроны — $2s^2 2p^2$.

Распределим валентные электроны по орбиталям:



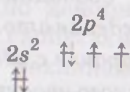
* Приведено одно из возможных определений валентности.

В атоме углерода два неспаренных электрона, следовательно, углерод двухвалентен. Но на втором уровне имеется одна свободная $2p$ -орбиталь. При возбуждении один $2s$ -электрон переходит в $2p$ -состояние. В результате этого общее число неспаренных электронов увеличивается до четырех:



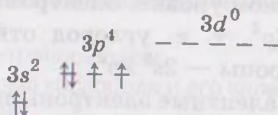
Итак, в возбужденном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и может образовать четыре связи, т. е. является четырехвалентным (IV).

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



В основном состоянии в атоме кислорода два неспаренных электрона, следовательно, кислород двухвалентен. Но в отличие от атомов углерода атомы кислорода на втором уровне не имеют свободных орбиталей (на нем только два подуровня: $2s$ и $2p$), поэтому спаренные электроны разъединить нельзя. Значит, кислород может проявлять валентность, равную двум (II).

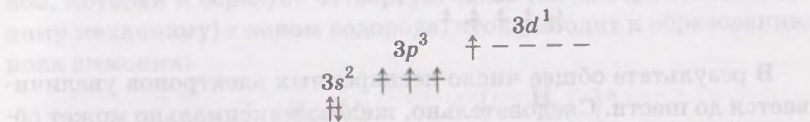
Сера, как и кислород, элемент главной подгруппы VI группы. Электронная формула атома серы — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Валентные электроны — $3s^2 3p^4$:



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 подуровней электронами заполнены только

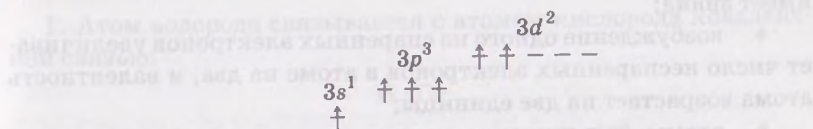
подуровни $3s$ и $3p$, а $3d$ -подуровень с пятью орбиталями свободен. В связи с этим возможно возбуждение атома серы, который в отличие от атома кислорода может проявлять переменную валентность.

В атоме серы две пары электронов, поэтому при поглощении определенной энергии возможно распаривание одной из них — переход одного $3p$ -электрона в $3d$ -состояние:



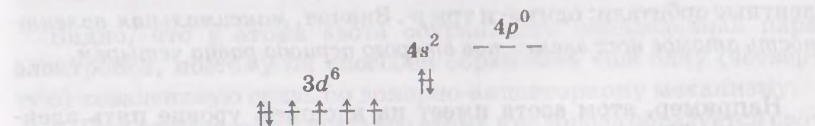
В результате этого общее число неспаренных электронов увеличивается до четырех. В таком состоянии атом серы четырехвалентен (IV).

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



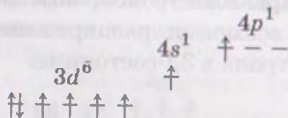
В результате этого общее число неспаренных электронов увеличилось до шести — атом серы шестивалентен (VI). Итак, возможные валентности атома серы: II, IV, VI.

Железо — элемент побочной подгруппы VIII группы. Следовательно, валентные электроны атома железа расположены на внешнем и предвнешнем уровнях. Электронная формула атома железа — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, т. е. железо относится к d -элементам. Валентные электроны — $3d^6 4s^2$:



В атоме железа из восьми валентных электронов четыре находятся в спаренном состоянии. Спаренные $3d$ -электроны разъединить нельзя, так как на третьем энергетическом уровне нет свободных орбиталей. Но на четвертом уровне в атоме желе-

за имеются три свободные $4p$ -орбитали, поэтому спаренные $4s$ -электроны можно разъединить. При возбуждении один $4s$ -электрон переходит в $4p$ -состояние:



В результате общее число неспаренных электронов увеличивается до шести. Следовательно, железо максимально может образовать шесть связей, т. е. является шестивалентным. Возможны валентности железа от I до VI.

Из приведенных примеров следует:

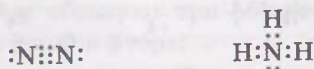
- ♦ при определении валентности не учитывается полярность образовавшихся связей, следовательно, валентность не имеет знака;
- ♦ возбуждение одного из спаренных электронов увеличивает число неспаренных электронов в атоме на два, и валентность атома возрастает на две единицы;
- ♦ атомы большинства элементов проявляют переменную валентность.

Если ковалентная связь образуется не только по обменному, но и по донорно-акцепторному механизму, то валентность атома определяется числом валентных орбиталей или числом общих электронных пар, которыми данный атом соединен с другими атомами в молекуле, ионе. По этой причине максимальная валентность может не соответствовать номеру группы. Например, атомы элементов второго периода на внешнем уровне имеют четыре валентные орбитали: одну s - и три p -. Значит, максимальная валентность атомов всех элементов второго периода равна четырем.

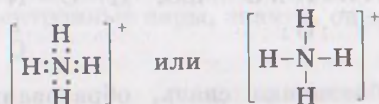
Например, атом азота имеет на внешнем уровне пять электронов ($2s^2 2p^3$), но четыре валентные орбитали. На трех из них находится по одному электрону:



Эти орбитали образуют три связи в молекулах азота и аммиака:



Четвертая орбиталь содержит неподеленную пару электронов, которая и образует четвертую связь (по донорно-акцепторному механизму) с ионом водорода, что приводит к образованию иона аммония:

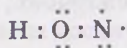


Валентность атомов азота в молекулах азотной кислоты и оксида азота(V) также равна четырем. Электронную формулу азотной кислоты последовательно можно вывести так:

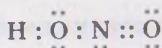
1. Атом водорода связывается с атомом кислорода ковалентной связью:



2. Атом кислорода за счет второго неспаренного электрона образует ковалентную связь с атомом азота:

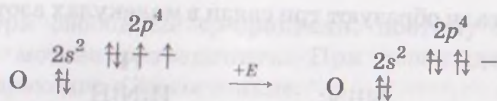


3. Два неспаренных электрона атома азота образуют две ковалентные связи со вторым атомом кислорода:

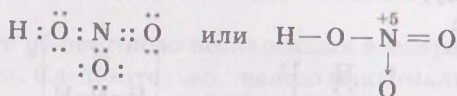


Видно, что у атома азота сохранилась неподеленная пара электронов, поэтому он способен образовать еще одну (четвертую) ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму.

4. При возбуждении третьего атома кислорода образуется свободная 2p-орбиталь путем спаривания неспаренных электронов. В данном случае возбуждение атома выражается не в распаривании электронов, а, наоборот, в переходе неспаренного электрона на орбиталь, занятую другим неспаренным электроном:

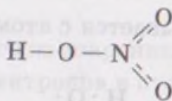


5. Взаимодействие неподеленной пары атома азота со свободной орбиталью третьего атома кислорода приводит к образованию молекулы азотной кислоты:



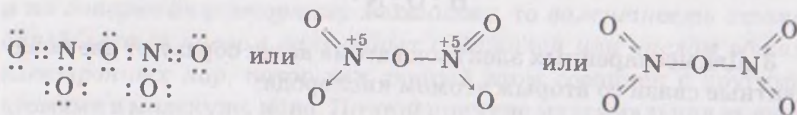
Стрелкой обозначена связь, образованная по донорно-акцепторному механизму. Итак, валентность атома азота в молекуле HNO_3 равна четырем, степень окисления +5.

Распределение электронов в молекуле HNO_3 можно более точно передать следующей структурной формулой:

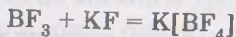


Пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар принадлежит не двум, а трем атомам — атому азота и двум атомам кислорода.

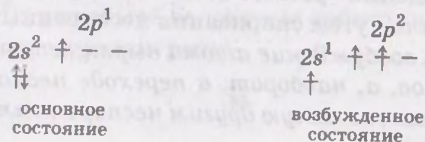
Аналогичны электронная и структурная формулы оксида азота(V) N_2O_5 :



Рассмотрим схему образования соединения состава $\text{K}[\text{BF}_4]$:



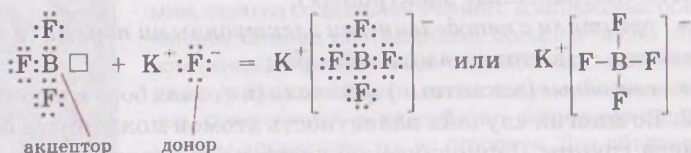
Атом бора (элемент второго периода) имеет на внешнем уровне три электрона ($2s^2 2p^1$), но четыре валентные орбитали. Определим возможные валентности атома бора:



В возбужденном состоянии атом бора имеет три неспаренных электрона, которые образуют три общие электронные пары с электронами трех атомов фтора:

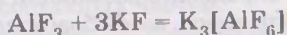


Но одна $2p$ -орбиталь свободна, поэтому бор может выступить как акцептор электронов. Атом фтора во фториде калия имеет неподеленные электронные пары, значит, он может выполнять роль донора:

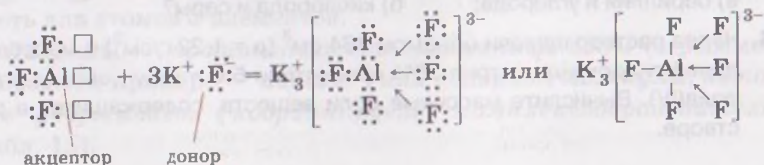


Итак, азот — элемент V группы, бор — элемент III группы Периодической системы, но максимальная валентность их атомов равна IV. В таком состоянии атомы азота и бора приобрели восьмизлектронную конфигурацию благородного газа.

Атомы элементов третьего периода для образования ковалентных связей могут использовать не только s - и p -, но также пять d -орбиталей, тогда теоретически валентность соответствующего элемента могла бы достичь максимального значения, равного IX. Однако чаще всего она равна VI. Рассмотрим схему образования соединения состава $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$:



В атоме алюминия (элемент третьего периода) в отличие от атомов азота и бора валентные электроны ($3s^2 3p^1$) находятся на третьем энергетическом уровне, поэтому у него девять валентных орбиталей. Образование соединения $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ происходит так же, как и $\text{K}[\text{BF}_4]$:



Таким образом, в данном веществе валентность алюминия (элемент III группы) равна VI. При этом не соблюдается принцип октета: атом алюминия окружен 12 электронами. Принцип октета не соблюдается также в некоторых бинарных соединениях: PCl_5 , SF_6 и др.

Из вышеизложенного следует:

1. *Валентность атома определяется числом орбиталей, которые он может использовать для образования химических связей. Это могут быть:*

- ♦ *орбитали с неспаренными электронами (обычно пишут просто «неспаренные электроны»);*

- ♦ *орбитали с неподеленными электронными парами (в наших примерах — в атомах азота и фтора);*

- ♦ *свободные (вакантные) орбитали (в атомах бора и алюминия).*

2. Во многих случаях валентность атомов может быть больше номера группы Периодической системы, в которой расположен химический элемент.

3. Принцип октета не соблюдается строго для элементов третьего и последующих периодов.

4. *Валентность не может быть равна нулю.*

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте электронные формулы атомов фтора, брома, кальция, неона и криптона; определите возможные валентности атомов этих элементов. Сделайте вывод, какой благородный газ можно действительно называть инертным.

Т 2. Возможное число неспаренных электронов в атоме азота:

а) 3; б) 4; в) 5; г) 1.

3. Сколько валентных электронов и валентных орбиталей имеют атомы:
а) бериллия и углерода; б) кислорода и серы?

4. Через раствор щелочи объемом 164 см^3 ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида натрия 20% пропустили $5,6 \text{ л}$ (н. у.) оксида углерода(IV). Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в растворе.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Особое место среди неорганических соединений занимают *комплексные (координационные) соединения*, теория строения которых разработана швейцарским химиком А. Вернером в 1893 г.



Альфред Вернер
(1866–1919)

Швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии, один из создателей учения о комплексных соединениях. Вернер синтезировал большое число новых комплексных соединений, систематизировал сведения о ранее известных и вновь полученных комплексных соединениях и разработал экспериментальные методы доказательства их строения. Для объяснения строения и свойств комплексных соединений Вернер выдвинул идею о координации, т. е. о пространственном окружении иона комплекссообразователя анионами или нейтральными молекулами. Координационная теория легла в основу современных представлений о комплексных соединениях.

СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим состав комплексного соединения на примере соли $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Согласно теории Вернера в комплексном соединении различают несколько составных частей.

Комплексообразователь — центральный ион, имеющий положительный заряд (в рассматриваемом примере — ион Al^{3+}).

Комплексообразователями могут быть атомы как металлов ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), так и некоторых неметаллов, например кремния ($\text{H}_2[\text{SiCl}_6]$), азота ($[\text{NH}_4]\text{Cl}$). Но наиболее характерна эта способность для атомов *d*-элементов.

Лиганды — противоположно заряженные ионы (в рассматриваемом примере — ионы F^-) или полярные молекулы, которые удерживает (координирует) комплексообразователь (табл. 15).

Таблица 15

Лиганды и комплексообразователи

Лиганды	Ионы-комплексообразователи
Гидроксид-ион OH^- Анионы кислотных остатков: F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- и др. Нейтральные молекулы: NH_3 , H_2O , CO	Zn^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} и др.

Координационное число показывает, сколько лигандов связано с ионом комплексообразователем (в рассматриваемом примере — 6). Оно может принимать различные значения, но наиболее характерны (более чем у 95% комплексных соединений) координационные числа 4 и 6. Координационное число комплексообразователя зависит от ряда факторов, но, как правило, оно равно удвоенному заряду (степени окисления) иона-комплексообразователя (табл. 16). В таблице выделены наиболее характерные координационные числа.

Таблица 16

**Зависимость координационного числа
от заряда иона-комплексообразователя**

Заряд комплексообразователя	Координационное число
1+	2
2+	4, 6
3+	4, 6
4+	6, 8

Комплексообразователь с лигандами составляют внутреннюю сферу (комплексный ион). При написании комплексный ион заключают в квадратные скобки: $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

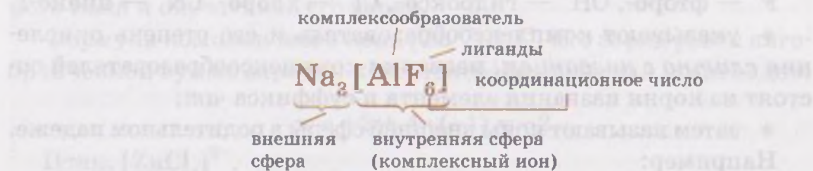
Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексообразователя и лигандов. Например:

$$[\text{Al}^{3+}\text{F}_6]^{x-}; \quad x = +3 + 6 \cdot (-1) = -3.$$

Если лигандами являются нейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя. Например:

$$[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]^{x+}; \quad x = +1 + 0 \cdot 2 = +1.$$

Ионы, которые не связаны непосредственно с комплексообразователем, составляют **внешнюю сферу** (ионы Na^+). Они не входят во внутреннюю сферу:



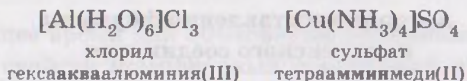
НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Названия комплексных соединений образуют аналогично названиям обычных солей, т. е. сначала указывают анион в именительном падеже, а затем — катион в родительном.

Соединения с комплексными катионами

В катионном комплексе в роли лигандов выступают нейтральные молекулы, например H_2O или NH_3 . Для молекул H_2O принято название *аква*, NH_3 — *аммин*. В названии катионного комплекса:

- ♦ перечисляют лиганды; число лигандов указывают греческими числительными *слитно* с названием лиганда;
- ♦ указывают комплексообразователь (русским названием элемента в родительном падеже) и его степень окисления *слитно с названием*:



Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака, называют *аммиакатами*, содержащие молекулы воды — *аквакомплексам*.

Соединения с комплексными анионами

В анионном комплексе в роли лигандов выступают отрицательно заряженные ионы. В названии анионного комплекса:

♦ перечисляют лиганды; названия лигандов состоят из полного названия или корня названия соответствующего аниона и соединительной гласной -о-:

F^- — фторо-, OH^- — гидроксо-, Cl^- — хлоро-, CN^- — циано-;

♦ указывают комплексообразователь и его степень окисления *слитно с названием*; названия комплексообразователей состоят из корня названия элемента и суффикса -ат;

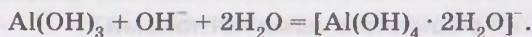
♦ затем называют ионы внешней сферы в родительном падеже.

Например:

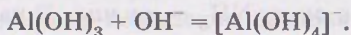


гексафтороалюминат(III) натрия

В состав комплексного аниона помимо анионов могут входить и нейтральные молекулы. Например, при взаимодействии гидроксида алюминия с избытком раствора щелочи образуется ион тетрагидроксодиакваалюминат(III):



Однако упрощенно записывают ион тетрагидроксальминат(III):



Комплексные соединения образуются при взаимодействии двух и более реагентов. Рассмотрим, как составить формулу комплексного соединения, например соединения, образующегося при взаимодействии хлорида цинка с соляной кислотой.

Алгоритм составления формулы комплексного соединения

1. Найти среди исходных веществ ион-комплексообразователь и определить его заряд (степень окисления).

В рассматриваемом примере ион цинка является комплексообразователем (цинк — *d*-элемент), его заряд равен +2 (Zn^{2+}).

2. Определить значение координационного числа, для этого надо удвоить заряд комплексообразователя.

Координационное число иона цинка: $2 \cdot 2 = 4$.

3. Найти в исходных веществах частицы, которые являются лигандами.

В нашем примере это ионы хлора (Cl^-), их заряд противоположен заряду комплексообразователя.

4. Составить на основании пунктов 1–3 формулу комплексного иона и определить его заряд.

Формула комплексного иона $[\text{Zn}^{2+}\text{Cl}_4]^x$. Его заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов:

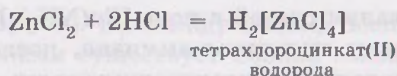
$$x = +2 + 4 \cdot (-1) = -2.$$

Итак, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

5. Найти в исходных веществах ионы, которые будут находиться во внешней сфере комплексного соединения. Они нейтрализуют заряд комплексного иона.

Ионы водорода H^+ формируют внешнюю сферу образующегося комплексного соединения. С учетом заряда комплексного иона (-2) и заряда иона водорода ($+1$) состав комплексного соединения можно записать в виде формулы $\text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$.

На основании вышеизложенного составим уравнение реакции образования комплексного соединения $\text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$:



Соединение состава $\text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$ называют «травленой» кислотой, ее раствор применяют для пайки.

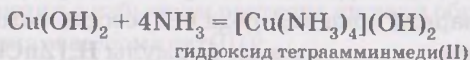
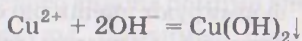
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время для объяснения механизма образования, строения и свойств комплексных соединений применяют три теории. Одна из них основана на предположении, что химическая связь является двухэлектронной*. В образовании комплексных соединений большую роль играет донорно-акцепторное взаимодействие неподеленных электронных пар лигандов — они служат донорами — и свободных орбиталей комплексообразователя — он играет роль акцептора электронов.

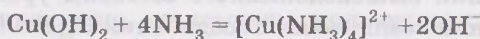
* Другие теории — метод молекулярных орбиталей и теорию кристаллического поля — изучают в курсе химии высшей школы.

Примеры образования комплексных соединений, в которых лигандами являются анионы, представлены ранее (см. § 9). Теперь рассмотрим образование комплексного соединения с нейтральными молекулами в качестве лигандов.

Проведем опыт. В пробирку нальем 10–15 капель раствора сульфата меди(II) и такой же объем раствора гидроксида натрия. К полученному осадку гидроксида меди(II) (синего цвета) будем добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака. Мы увидим, что осадок растворяется с образованием сине-фиолетового раствора комплексного соединения — гидроксида тетраамминмеди(II):



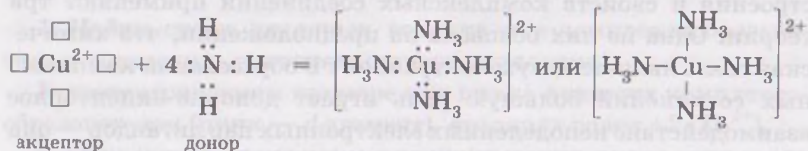
Или в ионно-молекулярной форме:



При образовании связей в ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ донорами электронов выступают молекулы аммиака, поскольку атом азота имеет одну неподеленную электронную пару:



Акцепторами электронов являются ионы Cu^{2+} , которые предоставляют для неподеленных электронных пар молекулы аммиака одну 4s- и три 4p-орбитали:



Все четыре ковалентные связи Cu–N равноценны. Координационное число меди(II) равно 4.

Исходя из механизма образования, можно сформулировать определение комплексных соединений.

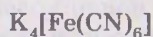
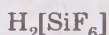
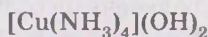
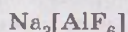
Комплексные соединения — это соединения, которые содержат хотя бы одну ковалентную связь, образованную по донорно-акцепторному механизму*.

ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди комплексных соединений различают:

♦ **неэлектролиты** — в их составе отсутствует внешняя сфера комплекса, например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$. Они в водных растворах не диссоциируют;

♦ **электролиты** — комплексные основания, кислоты, соли:

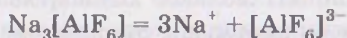
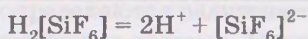


основания

кислоты

соли

Комплексные кислоты, основания и соли, как правило, в водном растворе диссоциируют по типу сильных электролитов на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Это объясняется тем, что между ионами внешней сферы и комплексными ионами существует ионная связь; в комплексных же ионах между комплексообразователем и лигандами действуют связи не ионного типа.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Образование комплексных соединений используют в химической технологии для извлечения из природных соединений золота, серебра, металлов платиновой группы и др. Эти соединения широко применяют для умягчения воды, в аналитической химии для обнаружения и количественного определения многих элементов, в медицине, для получения красителей.

Комплексные соединения играют важную роль в жизнедеятельности организмов — в процессах обмена веществ, фотосинтеза, дыхания, ферментативного катализа. Так, хлорофилл — комплексное соединение магния, гемоглобин — комплексное соединение железа, витамин B_{12} — комплексное соединение кобальта.

* Приведено одно из определений понятия «комплексные соединения».



Лабораторный опыт 1

ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОННЫХ АКВАКОМПЛЕКСОВ И АНИОННЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III)

Получите гидроксид хрома(III) реакцией обмена, используя имеющиеся на вашем столе реактивы (вспомните, как получают амфотерные гидроксиды). Исследуйте кислотно-основные свойства осадка. Для этого разделите его на две части. К одной части прилейте раствор кислоты, к другой — раствор щелочи до растворения осадка.

Составьте уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном видах. Назовите полученные соли, сравните их окраску. Укажите комплексообразователь и его координационное число, лиганды, комплексный ион и его заряд, ионы внешней сферы. Составьте схемы образования полученных комплексных ионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите формулы следующих комплексных соединений: хлорида диамминсеребра(I), хлорида гексааквахрома(III), гексафтороалюмината(III) калия. Укажите внешнюю и внутреннюю сферу комплексов, комплексообразователи и их координационные числа, лиганды.
2. Найдите заряд иона-комплексообразователя по формулам соединений:
а) $K_3[Fe(CN)_6]$; б) $K_4[Fe(CN)_6]$; в) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.
Составьте названия этих комплексных соединений.
3. Определите заряды комплексных ионов:
а) $[Cu(NH_3)_4]^x$; б) $[BF_4]^x$; в) $[Be(OH)_4]^x$.
4. Составьте уравнение реакции между иодидом калия и иодидом ртути(II). Назовите полученную соль, зная, что комплексные соли ртути(II) называют меркуратами (гидраргиратами). Укажите комплексообразователь и его координационное число, лиганды, комплексный ион и его заряд, ионы внешней сферы.
5. Укажите формулы комплексных соединений — электролитов: $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $H[AuCl_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Напишите уравнения диссоциации. Назовите комплексные соединения.
6. К раствору массой 200 г с массовой долей хлорида цинка 34% прилили 116 см³ раствора с массовой долей гидроксида натрия 32% ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$). Определите массу осадка и массовые доли солей в растворе.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентную связь количественно характеризуют энергия связи, длина связи и валентные углы.

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 H_2O более прочная, чем связь N—H (386 кДж/моль) в молекуле NH_3 .

Длина связи — это расстояние между ядрами атомов в молекуле. Например, длина связи в молекуле Cl_2 равна 0,198 нм, а в молекуле H_2 — 0,074 нм.

Энергия и длина связи взаимосвязаны.

Обе эти величины 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. 17).

Таблица 17

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

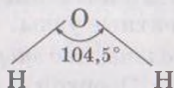
С увеличением числа связей между атомами в молекуле длина связи уменьшается, а ее энергия увеличивается (табл. 18).

Таблица 18

Длина и энергия одинарной и кратной связей в молекулах F_2 и N_2

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

Валентный угол — это угол между воображаемыми линиями, проведенными через центры ядер химически связанных атомов. Например, связи О—Н в молекуле воды расположены под углом $104,5^\circ$:



Ковалентная связь обладает **специфическими свойствами**: насыщенностью, направленностью, поляризуемостью.

Насыщаемость ковалентной связи — это способность атомов образовывать определенное и 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: Cl_2 , H_2O , NH_4^+ , CH_4 и др.

Направленность ковалентной связи. В зависимости от формы и направления в пространстве электронные орбитали могут перекрываться разными способами и образовывать соединения с различной геометрической формой молекул.

В зависимости от способа перекрывания орбиталей различают сигма(σ)- и пи(π)-связи.

σ -Связь возникает при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Она образуется при перекрывании двух s -орбиталей, s - и p - или двух p -орбиталей (рис. 7). Все одинарные связи являются σ -связями.

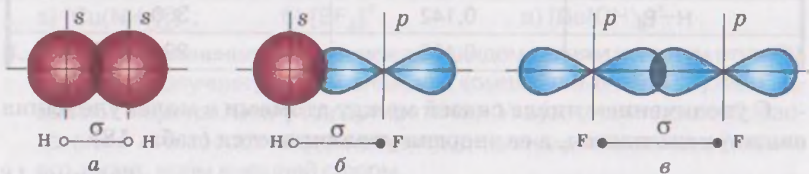


Рис. 7. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

π -Связь возникает при перекрывании орбиталей по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов. В ее образовании могут участвовать p - (рис. 8) и d -орбитали. При образовании π -связи боковое

перекрытие p -орбиталей меньше, чем их перекрытие по линии связи в случае образования σ -связи, поэтому π -связь, как правило, менее прочна и ее энергия меньше энергии σ -связи.

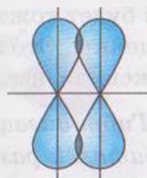


Рис. 8. Боковое перекрытие p -орбиталей при образовании π -связи

Поляризуемость ковалентной связи — это ее способность изменять свою полярность под действием внешнего электрического поля. Внешнее электрическое поле могут создавать молекулы или заряженные ионы. При полной поляризации общая электронная пара полностью переходит к атому с наибольшей электроотрицательностью и полярная ковалентная связь становится ионной (вспомните механизм диссоциации молекул хлороводорода под действием молекул воды).

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) H_2S ; б) SF_6 ; в) SO_2 ; г) SO_3 .
- 3.** К раствору массой 100 г с массовой долей гидроксида натрия 10% прилили 100 г раствора с массовой долей азотной кислоты 10%. Какова среда полученного раствора: кислотная, щелочная, нейтральная? Ответ обоснуйте расчетом.

§ 12

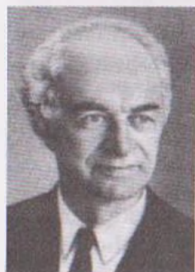
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Часто атомы образуют химические связи с участием электронов, которые находятся в различных состояниях, например один на s -, другой — на p -орбиталях. Энергия s - и p -орбиталей различна, поэтому можно было бы ожидать, что прочность свя-

зей будет тоже различаться. Но опыт показывает, что они равноценны. Это явление объясняет теория гибридизации, предложенная американским ученым Л. Полингом в 1931 г.

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



Карл Лайнус Полинг
(1901–1994)

Американский физик, химик и общественный деятель. Автор первых фундаментальных исследований по применению 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.

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 друг относительно друга под углом 180° (рис. 9).

Химическая связь, образованная электронами, которые находятся на гибридных орбиталях, прочнее связи с участием электронов негибридных орбиталей, так как перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями других атомов происходит в большей степени. *Гибридные орбитали образуют только σ -связи.*

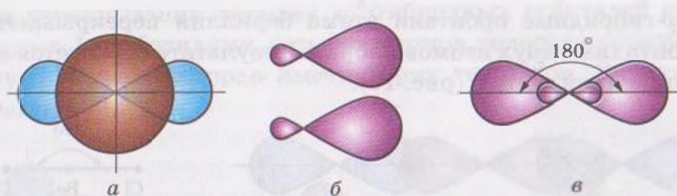


Рис. 9. *sp*-Гибридизация орбиталей: а — *s*- и *p*-орбитали; б — две *sp*-орбитали; в — расположение *sp*-гибридных орбиталей в пространстве

Гибридизации могут подвергаться одноэлектронные и двухэлектронные орбитали с близкими значениями энергий. В атомах с малым значением заряда ядра в гибридизацию вступают *s*- и *p*-орбитали. Гибридизация наиболее характерна для атомов элементов второго периода II–VI групп.

В группах сверху вниз с увеличением радиуса атомов усиливается различие в энергиях *s*- и *p*-электронов, поэтому уменьшается возможность их гибридизации.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ

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

Линейные молекулы

Связи в молекулах, имеющих линейную форму, образуются при перекрывании:

- ♦ двух *s*-орбиталей (*s*–*s*-перекрывание), например в молекуле H_2 (см. рис. 7а);
- ♦ *s*- и *p*-орбиталей (*s*–*p*-перекрывание), например в молекулах HCl , HBr и др. (см. рис. 7б);
- ♦ двух *p*-орбиталей (*p*–*p*-перекрывание), например в молекулах F_2 , Cl_2 , Br_2 и т. д. (см. рис. 7в).

Молекулы линейной формы образуют также атомы некоторых элементов II группы с атомами водорода или галогенов (BeH_2 , BeF_2). Рассмотрим образование молекулы 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° (см. рис. 9).

Две sp -гибридные орбитали атома бериллия перекрываются с $3p$ -орбиталями двух атомов хлора, в результате образуется молекула линейной формы (рис. 10).

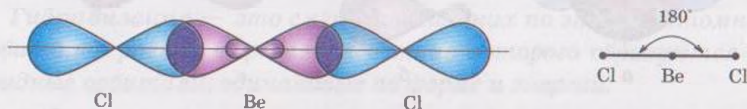


Рис. 10. Схема образования линейной молекулы BeCl_2

Треугольные молекулы

Молекулы треугольной формы характерны для галогенидов бора, алюминия. Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона ($2s^1 2p^2$). При образовании химической связи происходит sp^2 -гибридизация, образуются три sp^2 -гибридные орбитали, которые лежат в одной плоскости и ориентированы друг к другу под углом 120° (рис. 11).

При взаимодействии бора с хлором три sp^2 -гибридные орбитали атома бора перекрываются с $3p$ -орбиталями трех атомов хлора, в результате образуется молекула, имеющая форму плоского треугольника. Валентный угол в молекуле BCl_3 равен 120° .

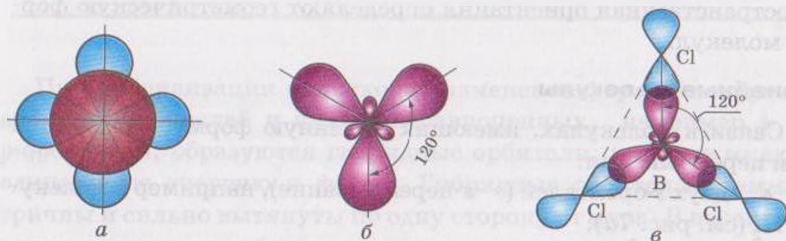
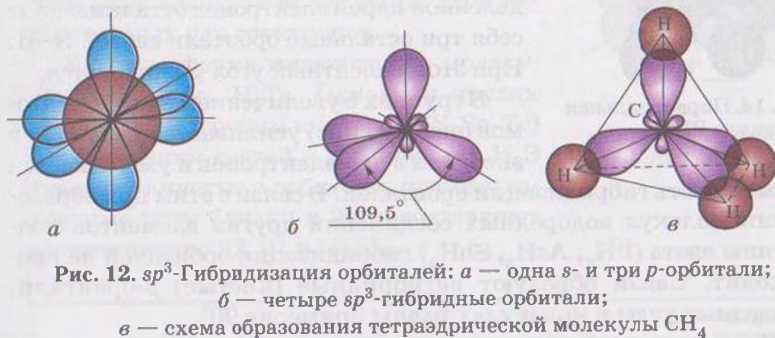


Рис. 11. sp^2 -Гибридизация орбиталей: а — одна s - и две p -орбитали; б — три sp^2 -гибридные орбитали; в — схема образования молекулы BCl_3

Тетраэдрические молекулы

Тетраэдрическая форма молекул характерна для соединений элементов главной подгруппы IV группы с галогенами, водородом. Так, атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона ($2s^1 2p^3$). Если происходит sp^3 -гибридизация, то образуются четыре гибридные орбитали, расположенные под углом $109,5^\circ$ (рис. 12).

При перекрывании четырех sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода образуется молекула метана, которая имеет форму тетраэдра. Валентный угол равен $109,5^\circ$.



В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но и двухэлектронные орбитали. Рассмотрим это на примерах водородных соединений элементов главных подгрупп V и VI групп.

Пирамидальные молекулы

При образовании таких молекул, например молекулы аммиака, атом азота так же, как и атом углерода, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Но в отличие от атома углерода в атоме азота в гибридизации принимают участие не только одноэлектронные орбитали ($2p$), но и двухэлектронная ($2s$). В связи с этим на трех из четырех sp^3 -гибридных орбиталей находится по одному электрону (одноэлектронные орбитали), эти орбитали образуют связи с тремя атомами водорода. Четвертая орбиталь с неподеленной парой электронов не принимает участия в образовании связи. Молекула NH_3 имеет форму треугольной пирамиды (рис. 13).

В вершине пирамиды находится атом азота, в углах основания — атомы водорода. Валентный угол равен $107,3^\circ$. Отклонение значения угла от тетраэдрического ($109,5^\circ$) обусловлено отталкиванием меж-

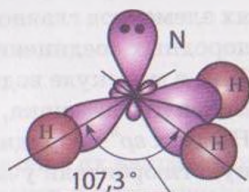


Рис. 13. Пирамидальная молекула NH_3

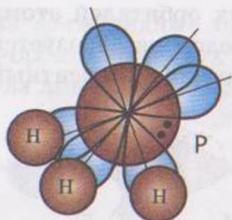


Рис. 14. Пирамидальная молекула PH_3

ду неподеленной парой электронов на четвертой sp^3 -гибридной орбитали и связывающими парами трех остальных орбиталей, т. е. sp^3 -гибридная орбиталь с неподеленной парой электронов отталкивает от себя три остальные орбитали связей N—H. При этом валентный угол уменьшается.

В группах с увеличением радиусов атомов (сверху вниз) усиливается различие в энергиях s - и p -электронов и уменьшается возможность гибридизации орбиталей. В связи с этим при образовании молекул водородных соединений других элементов подгруппы азота (PH_3 , AsH_3 , SbH_3) гибридизация орбиталей не происходит. Связи образуют негибридные (чистые) p -орбитали, валентные углы в молекулах равны примерно 90° .

Например, в образовании молекулы фосфина PH_3 участвуют три неспаренных $3p$ -электрона атома фосфора и $1s$ -электроны трех атомов водорода. $3p$ -Орбитали атома фосфора расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому связи располагаются вдоль трех осей p -орбиталей (рис. 14). Образовавшиеся молекулы имеют, как и молекулы аммиака, пирамидальную форму, но в отличие от молекулы NH_3 в молекуле PH_3 валентный угол равен $93,3^\circ$, а в молекулах AsH_3 и SbH_3 — соответственно $91,8^\circ$ и $91,3^\circ$. Из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных атомов водорода валентный угол в этих молекулах несколько больше 90° .

Неподеленная пара электронов занимает s -орбиталь и не участвует в образовании химической связи.

Угловые молекулы

Рассмотренные особенности образования связей в соединениях элементов главной подгруппы V группы характерны и для водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы. Так, в молекуле воды атом кислорода так же, как и атом азота в молекуле аммиака, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. На двух sp^3 -гибридных орбиталях находится по одному электрону, эти орбитали участвуют в образовании связей с двумя атомами водорода.

Две другие sp^3 -гибридные орбитали содержат неподеленные пары электронов и не принимают участия в образовании связей.

Молекула H_2O имеет угловую форму, валентный угол равен $104,5^\circ$ (рис. 15). Еще большее отклонение значения угла от тетраэдрического обусловлено отталкиванием электронов связей от двух неподеленных пар электронов.

Угловую форму имеют также молекулы H_2S , H_2Se , H_2Te . Однако у других элементов подгруппы кислорода (S, Se, Te) в образовании связей в соединениях H_2E участвуют чистые p -орбитали, поэтому валентные углы близки к 90° и составляют соответственно 92° , 91° и $89,5^\circ$.

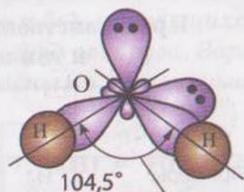


Рис. 15. Угловая молекула воды

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. sp -Гибридизация имеет место в молекуле:

- а) CCl_4 ; б) BeH_2 ; в) BCl_3 ; г) HCl .

2. Установите соответствие между формулой молекулы и типом гибридизации атомных орбиталей центрального атома в ней.

Формула молекулы

Тип гибридизации атомных орбиталей

1) CCl_4

А) sp

2) AlCl_3

Б) sp^3

3) BeBr_2

В) sp^2

4) NH_3

3. В растворе массой 73 г с массовой долей хлороводорода 10% растворили 2,6 г цинка. Рассчитайте массовую долю соли в растворе.

§ 13

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ

В зависимости от природы химических связей и их направления в пространстве молекулы могут быть полярными и неполярными. Рассмотрим молекулы некоторых веществ, образованных атомами элементов разных групп Периодической системы (табл. 19).

Таблица 19

**Пространственная структура (геометрическая форма)
и тип молекул некоторых соединений**

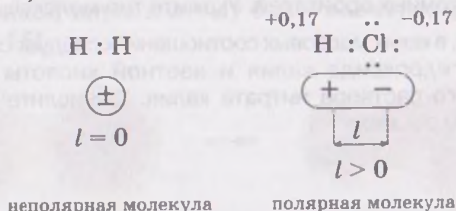
	Группы элементов						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Примеры соединений	H ₂ Na ₂ HCl	BeH ₂ BeF ₂	BH ₃ AlF ₃	ЭН ₄ (CH ₄) ЭГ ₄ (CCl ₄)	PH ₃ AsH ₃ SbH ₃	H ₂ S H ₂ Se H ₂ Te	Cl ₂ Br ₂
Тип гибридизации	—	sp	sp ²	sp ³	— Исключение — NH ₃ (sp ³)	— Исключение — H ₂ O (sp ³)	—
Форма молекул	Линейная	Линейная	Плоская треугольная	Тетраэдрическая	Пирамидальная	Угловая	Линейная
Валентный угол	180°	180°	120°	109,5°	~90°	~90°	180°
Число связей в молекуле	1	2	3	4	3	2	1
Тип молекулы, обусловленный ее строением и видом связи	Определяется видом связи	Неполярная (связи образованы гибридными орбиталями)			Полярная		Неполярная

Примечание. Таблицу можно использовать только для рассматриваемых соединений.

В *двухатомных молекулах* разновидность ковалентной связи совпадает с типом молекулы. Если молекула образована атомами одного элемента (H₂, Cl₂, N₂), то смещения связывающего электронного облака не происходит. В этом случае центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, поэтому такая молекула неполярна. Если соединяющиеся атомы обладают различной электроотрицательностью, то связывающее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому. Поэтому центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают, они находятся на некотором расстоянии *l*. Такие молекулы называют полярными, или диполями (от греч. *di(s)* — дважды и *polos* — полюс) (HF, HCl, HBr).

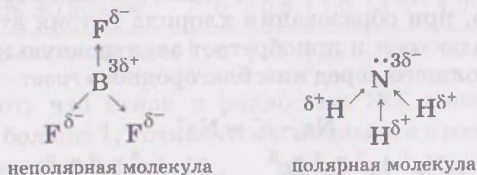
Диполь — это система, состоящая из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов ($\delta+$ и $\delta-$), находящихся на некотором расстоянии l (длина диполя) друг от друга. Заряды атомов в молекуле называют **эффективными**, они меньше единицы.

Например, в молекуле HCl $\delta(\text{Cl}) = -0,17$, $\delta(\text{H}) = +0,17$ (от заряда электрона):



В **многоатомных молекулах** связь между атомами может быть полярной, а сами молекулы в зависимости от пространственного строения могут быть как полярными, так и неполярными. Например, в молекулах CO_2 , CS_2 , CH_4 , CF_4 , BF_3 и др. связи между атомами ковалентные полярные, но молекулы имеют симметричное строение (CO_2 , CS_2 — линейное, CH_4 , CF_4 — тетраэдрическое, BF_3 , AlCl_3 — плоское треугольное), поэтому центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают и эти молекулы неполярны.

В молекулах H_2O , H_2S (угловые), NH_3 , PH_3 (пирамидальные) связи между атомами ковалентные полярные. Поскольку эти молекулы асимметричны, то полярность связей в них приводит к полярности молекулы:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Из приведенных формул выпишите отдельно формулы полярных и неполярных молекул: HBr , AlCl_3 , BeF_2 , I_2 , H_2S , SiH_4 , CCl_4 , CO_2 , PH_3 .

Т 2. Неполярна молекула:

а) H_2O ; б) SO_2 ; в) SiF_4 ; г) CO .

3. Даны конфигурации валентных электронов атомов двух химических элементов: $2s^2 2p^2$ и $3s^2 3p^5$. Определите элементы, атомам которых они соответствуют. Напишите формулу молекулы, образованной атомами этих элементов. Определите тип химической связи в этой молекуле, составьте ее электронную формулу и изобразите схему перекрывания атомных орбиталей. Укажите тип молекулы.
4. Рассчитайте, в каких массовых соотношениях следует смешать 10%-ные растворы гидроксида калия и азотной кислоты для получения нейтрального раствора нитрата калия. Вычислите массовую долю соли в таком растворе.

§ 14

ИОННАЯ СВЯЗЬ. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

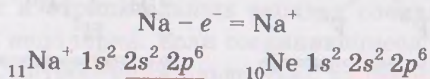
ИОННАЯ СВЯЗЬ



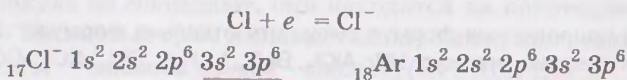
Ионная связь — это связь между противоположно заряженными ионами, осуществляемая электростатическим притяжением. Она образуется в том случае, если атомы элементов резко отличаются по

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.

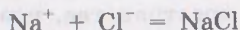
Например, при образовании хлорида натрия атом натрия отдает один электрон и приобретает электронную конфигурацию атома стоящего перед ним благородного газа:



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



Между ионами Na^+ и 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. 16).

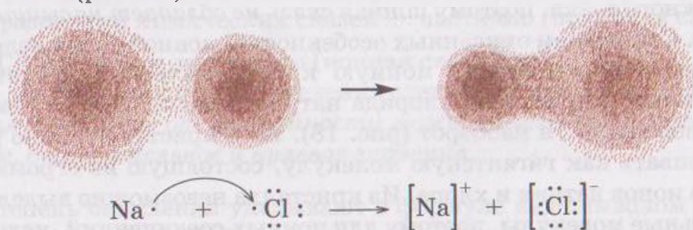


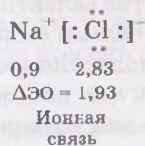
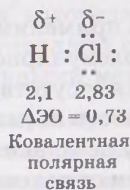
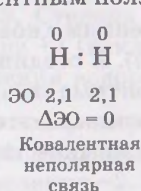
Рис. 16. Механизм образования ионной связи.

Ион Na^+ меньше атома натрия, ион Cl^- больше атома хлора

Следовательно, природа разных типов химической связи одина, 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:

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

Считают, что связи с разностью ЭО атомов химических элементов больше 1,7 относятся к ионным, а с 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 полей (рис. 17). Они сохраняют способность притягивать ионы противоположного знака, поэтому ионная связь *не обладает насыщенностью*. Следствием описанных особенностей ионной связи является соединение ионов в ионную кристаллическую решетку. Например, в кристалле хлорида натрия каждый ион Na^+ окружен ионами Cl^- и наоборот (рис. 18). 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 о *формульной единице вещества*. Например, формульная единица хлорида натрия — NaCl . Молекулы же хлорида натрия NaCl образуются только в газообразном состоянии.

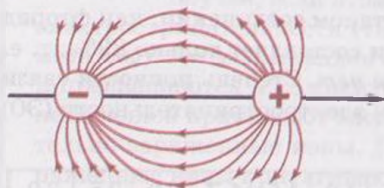


Рис. 17. Распределение электрических силовых полей двух разноименных ионов

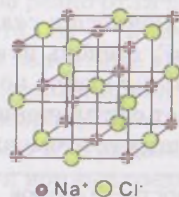


Рис. 18. Кристаллическая решетка хлорида натрия

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Понятие валентности атома применимо к соединениям с ковалентной связью (они имеют молекулярное строение). В соединениях немолекулярного строения отсутствуют ковалентные связи, поэтому к ним понятие валентности атома не применимо. По этой причине для всех соединений, независимо от вида химических связей, введено понятие степени окисления.

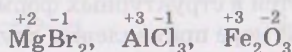


Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, который вычисляют, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов.

Другими словами, при определении значения степени окисления считают, что все электронные пары химических связей полностью сместились в сторону более электроотрицательных атомов. Значит, при определении значения степени окисления не учитывается, в какой мере смещаются электроны при образовании химических связей — частично (полярная связь $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$) или почти полностью (ионная связь NaCl).

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

Степень окисления указывают в формуле над символом элемента арабской цифрой, впереди которой ставят знак «+» или «-», например:



Правила определения степеней окисления атомов в соединениях

1. Степень окисления атомов в молекулах простых веществ ($\overset{0}{\text{H}}_2, \overset{0}{\text{Cl}}_2, \overset{0}{\text{N}}_2$ и т. д.), а также в металлах и неметаллах в элементарном состоянии ($\text{S}, \text{P}, \text{Al}, \text{Na}$ и т. д.) равна нулю, так как распределение электронной плотности у них равномерно.

2. При определении степеней окисления атомов в соединениях с полярными ковалентными связями сравнивают значения их электроотрицательностей. При образовании химической связи электроны смещаются к более электроотрицательным атомам, которые поэтому имеют отрицательную степень окисления:



3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1 (исключение составляют солеобразные гидриды — соединения водорода с активными металлами, где степень окисления водорода равна -1, например: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$).

4. Кислород в большинстве соединений проявляет степень окисления -2. Исключение составляют:

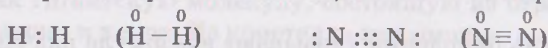
♦ пероксиды, например $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, где степень окисления кислорода равна -1 ;

♦ соединение кислорода с фтором $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$, где степень окисления кислорода $+2$, так как фтор самый электроотрицательный элемент.

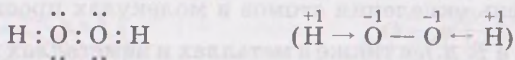
5. Степени окисления металлов главных подгрупп I и II групп во всех соединениях соответственно равны $+1$ и $+2$, степень окисления алюминия $+3$.



Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного атома. Например, в молекулах H_2 и 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, изображать черточкой, а те, которые смещены к более электроотрицательному атому, — стрелкой. Например, в молекуле пероксида водорода H_2O_2 степень окисления кислорода равна -1 , а валентность — II:



Довольно часто степени окисления атомов одного элемента в соединении разные. Например, рассмотрим нитрат аммония. В ионе аммония NH_4^+ степень окисления азота равна -3 , а валентность — IV, в нитрат-ионе NO_3^- (как и в молекуле азотной кислоты) степень окисления азота равна $+5$, а валентность — IV.

6. Любое вещество электронейтрально, поэтому алгебраическая сумма положительных степеней окисления должна быть равна сумме отрицательных.

Пользуясь этим правилом, можно определить степень окисления любого атома в соединении. Например, определим степень окисления атома марганца в перманганате калия KMnO_4 . Исходим из того, что сумма степеней окисления всех атомов равна нулю:

$$+1 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \quad \text{отсюда } x = +7: \quad \overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4.$$

7. Алгебраическая сумма положительных и отрицательных степеней окисления атомов в сложном ионе равна заряду иона.

Например, определим степень окисления атома хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$2x + (-2) \cdot 7 = -2, \quad \text{отсюда } x = +6.$$



Задание. Определите степени окисления атома углерода и его валентности в угольной кислоте H_2CO_3 , метиловом спирте CH_3OH , муравьиной кислоте HCOOH , формальдегиде HCHO .

Для удобства этапы выполнения этого задания представим в виде табл. 20.

Таблица 20

Формула соединения		Степень окисления атома углерода	Валентность атома углерода
молекулярная	структурная		
$+1 \quad x-2$ H_2CO_3	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \nearrow \\ \text{O}=\text{C} \\ \searrow \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	+4	IV
$x+1-2+1$ CH_3OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \downarrow \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}-\text{H} \\ \uparrow \\ \text{H} \end{array}$	-2	IV
$+1 \quad x-2-2+1$ HCOOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \\ \searrow \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	+2	IV
$+1 \quad x+1-2$ HCHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \\ \searrow \\ \text{H} \end{array}$	0	IV

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

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Из приведенных формул соединений выпишите формулы веществ с ионной связью: PCl_3 , CO_2 , AlCl_3 , Cl_2 , CaCl_2 , Na_2O . Составьте схемы их образования и укажите число атомов всех элементов в формульных единицах этих веществ.

Т 2. Наиболее выражен ионный характер связи в соединении:

а) HCl ; б) KCl ; в) LiCl ; г) NaCl .

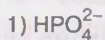
3. Определите валентности и степени окисления атома азота по формулам: N_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_4^+ , KNO_2 , KNO_3 , NH_4NO_3 .

При выполнении задания составьте таблицу, аналогичную табл. 20.

4. Установите соответствие между формулой частицы и степенью окисления атома фосфора в ней.

Формула частицы

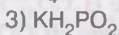
Степень окисления



А) +1



Б) -3



В) +5



Г) 0

5. Рассчитайте, в каких массовых соотношениях следует смешать 20%-ные растворы гидроксида натрия и серной кислоты для получения нейтрального раствора сульфата натрия. Вычислите массовую долю соли в таком растворе.

§ 15

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, атом которого состоит из протона и электрона. В соединениях водорода с атомами более электроотрицательных элементов 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.

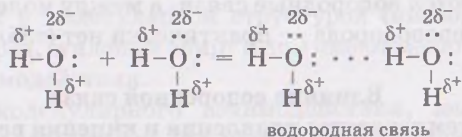
Чем больше электроотрицательность атома, с которым соединяется атом водорода, тем больше энергия водородной связи.

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

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

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

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 кислорода (рис. 19). Следовательно, образование водородной связи обусловлено как электростатическим, так и донорно-акцепторным взаимодействием. В результате образуется ажурная (с большими пустотами) структура льда. Из-за этого плотность льда меньше, чем плотность воды (рис. 20).

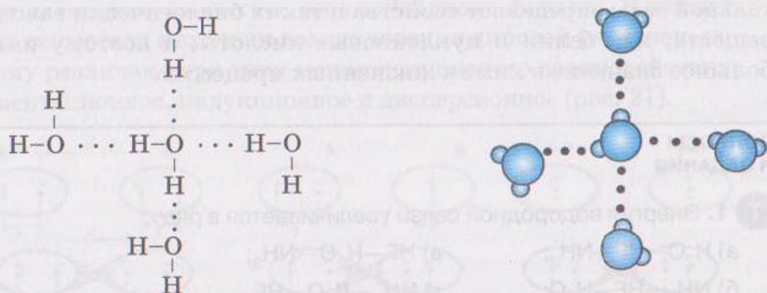


Рис. 19. Структура льда

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

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

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



Рис. 20. Лед плавает в воде

плавления и кипения веществ, в которых молекулы ассоциированы, оказываются выше, чем у подобных веществ, но без водородных связей. Например, между молекулами фтороводорода и воды образуются водородные связи, а между молекулами хлороводорода и сероводорода — практически нет (табл. 21).

Таблица 21

**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 ₂ O	0	+100,00
HCl	-114,00	-85,08	H ₂ S	-85,54	-60,35

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 имеет большое значение в химии жизненных процессов.

**ВОПРОСЫ
И ЗАДАНИЯ**

- Т 1.** Энергия водородной связи увеличивается в ряду:
- а) H₂O—HF—NH₃; в) HF—H₂O—NH₃;
б) NH₃—HF—H₂O; г) NH₃—H₂O—HF.
- Т 2.** Наибольшее значение имеет энергия водородной связи между молекулами:
- а) HCl; б) HF; в) NH₃; г) H₂O.
- 3.** Метан и вода имеют примерно одинаковую относительную молекулярную массу и примерно равное число электронов в молекулах. Однако они резко отличаются температурами плавления ($t_{\text{пл}}(\text{CH}_4) = -182,5^\circ\text{C}$) и кипения ($t_{\text{кип}}(\text{CH}_4) = -161,6^\circ\text{C}$). Чем это объясняется?
- 4.** Вода — одно из немногих веществ, которые в твердом состоянии обладают меньшей плотностью, чем в жидком. Как вы думаете, чем это объясняется?
- 5.** Через раствор объемом 178,6 см³ ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида натрия 5% пропустили 3,36 л (н. у.) оксида серы(IV). Определите массовые доли солей в полученном растворе.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В веществах с молекулярной структурой (кислород, вода, иод, хлороводород, этиловый спирт и др.) имеют место межмолекулярные взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия, называемые также ван-дер-ваальсовыми (по имени голландского физико-химика Я. Ван дер Ваальса), значительно слабее ковалентных, ионных или металлических связей. Так, если энергия химической связи составляет 125–420 кДж/моль, то энергия межмолекулярного взаимодействия — 8–45 кДж/моль. Межмолекулярные силы быстро ослабевают при увеличении расстояния между молекулами. Они проявляются при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое, при кристаллизации сжиженных газов и других процессах. В основе ван-дер-ваальсовых сил лежит *электростатическое взаимодействие диполей*. В различных веществах механизм возникновения диполей различен, поэтому различают три типа межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное (рис. 21).

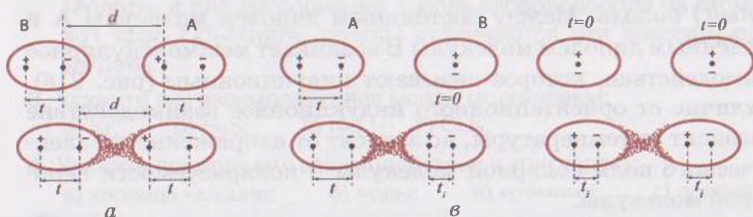


Рис. 21. Взаимодействие молекул:

а — ориентационное; б — индукционное; в — дисперсионное

Ориентационное взаимодействие проявляется в веществах, состоящих из полярных молекул, например H_2O , HCl , NH_3 и др. При сближении полярные молекулы ориентируются друг относительно друга так, что между противоположно заряженными полюсами диполей возникают силы электростатического притяжения (рис. 21а). Чем больше полярность молекул, тем больше силы ориентационного взаимодействия (табл. 22). Тепловое движение молекул препятствует их взаимной ориентации, поэтому повышение температуры ослабляет ориентационное взаимодействие.

Ориентационная, индукционная и дисперсионная составляющие ван-дер-ваальсовых сил некоторых веществ

Вещество	Вклад сил (в %)		
	ориентационных	индукционных	дисперсионных
Ar	0	0	100
CH ₄	0	0	100
H ₂	0	0	100
NH ₃	45,0	5,3	49,7
HI	0,1	0,4	99,5
HBr	3,3	2,2	94,5
HCl	14,4	4,2	81,4
H ₂ O	76,9	4,1	19,0

Индукционное взаимодействие проявляется в смесях, содержащих полярные и неполярные молекулы. В этом случае под действием электрического поля полярной молекулы А происходит поляризация неполярной молекулы В. В результате в неполярной молекуле возникает *временный индуцированный (наведенный) диполь*. Между постоянным диполем молекулы А и наведенным диполем молекулы В возникает межмолекулярное взаимодействие, которое называют индукционным (рис. 21б). В отличие от ориентационного индукционное взаимодействие не зависит от температуры, но зависит от напряженности электрического поля полярной молекулы и поляризуемости неполярной молекулы.

Дисперсионное взаимодействие характерно для неполярных молекул. Например, благородные газы, молекулы которых неполярны, при понижении температуры переходят в жидкое, а затем в твердое состояние. При этом взаимодействие между частицами усиливается. Вследствие движения электронов и колебаний ядер в молекуле (атоме) происходит смещение электронов относительно ядер. В результате этого в молекуле (атоме) возникает диполь, который существует очень короткое время (*мгновенный диполь*). Он, в свою очередь, поляризует соседнюю молекулу, вызывая в ней образование мгновенного наведенного диполя. Между возникшими диполями осуществляется межмолекулярное дисперсионное взаимодействие (рис. 21в). Оно тем

больше, чем легче поляризуется молекула или атом и чем меньше расстояние между взаимодействующими частицами.

Следует отметить, что при взаимодействии молекул в определенной мере проявляются все три типа межмолекулярных сил. В зависимости от полярности и поляризуемости молекул преобладает тот или другой вид межмолекулярного взаимодействия (см. табл. 22).

Сравнивая данные табл. 22, легко увидеть, что:

- ◆ чем больше полярность молекул, тем больше вклад ориентационных сил;
- ◆ в ряду однотипных веществ дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением размеров атомов, составляющих молекулы этих веществ;
- ◆ вклад индукционных сил, как правило, мал.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. За счет каких связей удерживаются: а) атомы в молекуле серы; б) молекулы серы в кристалле?
2. Для испарения 1 моль жидкого хлороводорода требуется 16 кДж теплоты, а для диссоциации 1 моль хлороводорода на атомы — 431 кДж. Объясните, почему различаются эти энергетические затраты.
3. Укажите тип взаимодействия между молекулами:
а) Kr; б) H_2S ; в) N_2 ; г) CO_2 .
4. Укажите природу сил взаимодействия в кристаллах:
а) хлорида кальция; б) воды; в) кремния; г) аргона.
- Т** 5. Ориентационное взаимодействие наибольшее между молекулами:
а) PH_3 ; б) H_2S ; в) H_2Se ; г) NH_3 .

§ 17

ГАЗООБРАЗНЫЕ, ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Из курса физики и повседневной жизни вам известно, что в зависимости от условий окружающей среды, и в первую очередь от температуры и давления, вещества могут находиться в одном из трех основных агрегатных состояний: *газообразном, жидком и*

*твердом**. Каждое агрегатное состояние отличается от другого расположением частиц друг относительно друга и характером их движения. При переходе вещества из одного состояния в другое состав его частиц не изменяется, изменяется лишь их взаимное расположение.

ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

В газообразном состоянии вещество не имеет собственной формы и объема. Оно занимает весь предоставленный ему объем и принимает форму сосуда. Газы обладают большой сжимаемостью и образуют однородные смеси. Эти свойства газов обусловлены тем, что расстояния между их молекулами в десятки раз превышают размер самих молекул (рис. 22а). На таком расстоянии практически отсутствует межмолекулярное взаимодействие. Газообразное состояние характеризуется полной неупорядоченностью расположения молекул друг относительно друга. Молекулы в газах движутся хаотически.

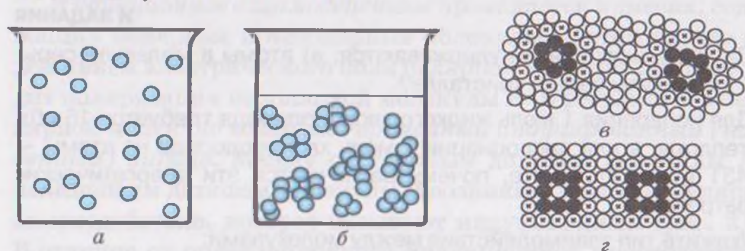


Рис. 22. Расположение частиц в:
а — газе; б — жидкости; в — аморфном теле; з — кристалле

Если газы в смеси не реагируют между собой, то они сохраняют свою химическую индивидуальность, и поэтому многие физико-химические свойства таких систем могут быть выведены по *правилу аддитивности*: суммированием характеристик образующих их газов с учетом их мольных долей. Например, средняя молярная масса смеси газов X, Y, Z определяется так:

$$M(X + Y + Z) = \chi(X) \cdot M(X) + \chi(Y) \cdot M(Y) + \chi(Z) \cdot M(Z),$$

где $\chi(X)$, $\chi(Y)$, $\chi(Z)$ — мольные доли газов X, Y, Z;
 $M(X)$, $M(Y)$, $M(Z)$ — молярные массы газов X, Y, Z.

* Четвертое агрегатное состояние — *плазма*, которая представляет собой ионизированный газ.

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

В отличие от газов, в жидкостях молекулы расположены ближе друг к другу и удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия (рис. 22б). Это подтверждает, например, тот факт, что один объем воды образуется в результате конденсации 1300 объемов пара. Расстояние между частицами в жидкостях невелико, поэтому жидкости обладают незначительной сжимаемостью, при данной температуре им присущ определенный объем. Чтобы заметно уменьшить их объем, требуется очень большое давление. В то же время силы межмолекулярного притяжения в жидкостях недостаточно велики, чтобы придать им определенную форму. Молекулы в жидкости свободно перемещаются друг относительно друга, поэтому жидкости обладают текучестью и приобретают форму содержащего их сосуда.

Следовательно, жидкости по структуре и свойствам занимают *промежуточное положение* между газообразными и твердыми веществами. С повышением температуры жидкости усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц, что приближает их к газам. При понижении температуры упорядоченность внутренней структуры возрастает, что сближает их с твердыми веществами.

ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

В твердом агрегатном состоянии среднее расстояние между образующими вещество частицами сопоставимо с их размерами, а энергия взаимодействия значительно превышает их среднюю кинетическую энергию. Частицы, образующие твердое вещество, не могут свободно перемещаться друг относительно друга, они лишь совершают колебательные движения около положения равновесия. Этим объясняются наличие у твердых веществ определенного объема и формы, их механическая прочность и незначительная сжимаемость. В зависимости от строения и физических свойств твердые вещества подразделяют на аморфные и кристаллические.

Аморфное состояние

Вещества в аморфном состоянии характеризуются некоторой упорядоченностью частиц, расположенных только в *непосредственной близости* друг от друга (так называемый ближний порядок) (рис. 22в), поэтому они *изотропны*, т. е. их физические свойства не зависят от направления.

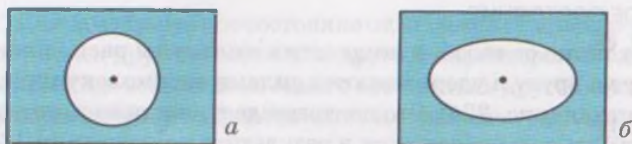


Рис. 23. Пятно расплавленного воска на поверхности: *a* — стекла; *б* — гипса

Проведем опыт. Нанесем на поверхность стекла тонкий слой расплавленного воска и дадим ему застыть. Коснемся застывшего вещества раскаленной иглой. Вокруг иглы воск расплавится. При этом пятно расплавленного воска примет форму круга (рис. 23*a*). Следовательно, теплопроводность стекла не зависит от направления.

Аморфные вещества не имеют определенной температуры плавления. При нагревании они постепенно размягчаются, начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими. При охлаждении они так же постепенно затвердевают.

Аморфные вещества по структуре представляют собой переохлажденные жидкости. Подобно жидкостям они проявляют свойства текучести, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму.

Примерами веществ в аморфном состоянии могут служить стекла, смолы, клеи, большинство полимеров и т. д.

Кристаллическое состояние

Большинство твердых веществ в окружающем нас мире являются кристаллическими. Для этого состояния характерно строго определенное расположение частиц *во всем объеме* кристалла (дальний порядок) (рис. 22*г*), поэтому в отличие от аморфных кристаллические вещества обладают *анизотропией*, т. е. их физические свойства (прочность, теплопроводность и т. д.) неодинаковы в различных направлениях. Так, если вышеописанный опыт проделать на гладкой поверхности гипса, то пятно расплавленного воска примет форму эллипса (рис. 23*б*). Значит, теплопроводность гипса в одном направлении более высокая, чем в других.

Кристаллическое вещество в отличие от аморфного плавится при строго определенной температуре, которую называют *температурой плавления*. Температура плавления — одно из важнейших физических свойств вещества, измеряя ее, можно определить чистоту данного вещества.

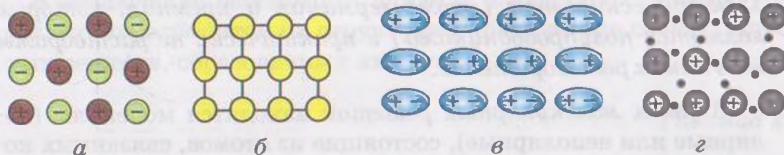


Рис. 24. Основные типы кристаллических решеток:

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

Типы кристаллических решеток



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. 24).

В узлах *ионных кристаллических решеток* находятся, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы (рис. 24а), связанные электростатическими силами взаимодействия (ионной связью). Ионную решетку имеют кристаллы большинства солей, некоторых оксидов и гидроксидов. Ионы, составляющие решетку, могут быть как простыми (Cl^- , Br^-), так и сложными (SO_4^{2-} , 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.*

Ионные соединения хрупкие, поскольку при смещении слоев в кристаллах с ионной решеткой рядом оказываются одноименно заряженные ионы, и вследствие их взаимного отталкивания кристалл разрушается.

В узлах *атомных решеток* находятся атомы (рис. 24б), которые связаны ковалентной связью. К веществам с атомной решеткой 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 (кроме германия и кремния, которые являются полупроводниками) 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 удерживаются слабыми (по сравнению с ионной и ковалентной связями) межмолекулярными силами (рис. 24в). 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, обладают запахом, они не проводят электрический ток и нерастворимы или малорастворимы в полярных растворителях.

Молекулярную кристаллическую решетку образуют молекулы галогенов и галогеноводородов, азота, фосфора, кислорода, серы, благородных газов (их молекулы одноатомные), водорода, воды, аммиака, углекислого газа («сухой лед») и большинства органических соединений (твердый метан, бензол, фенол и т. д.).

В узлах металлических решеток (рис. 24г) находятся положительные ионы металлов, которые связаны между собой металлической связью.

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, но много свободных валентных орбиталей. Например, в атоме магния на два валентных электрона приходится девять валентных орбиталей (одна $3s$, три $3p$ и пять $3d$). Кроме этого, атомы металлов 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 насыщенностью.

Особенности металлической связи определяют общие физические и механические свойства металлов: металлический блеск и непрозрачность, хорошую тепло- и электропроводность, ковкость и пластичность.

В заключение рассмотрим влияние электронных конфигураций атомов элементов на структуру и физические свойства простых веществ, образованных ими (табл. 23).

Таблица 23

Зависимость типа кристаллической решетки простого вещества от положения химического элемента в Периодической системе

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

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

В Периодической системе в начале периодов расположены химические элементы, атомы которых содержат на внешнем уровне небольшое число электронов, а образованные ими 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, атомы которых образуют простые вещества, имеющие молекулярную решетку.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры явлений перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое.
2. Как вы думаете, почему старые оконные стекла внизу несколько толще, чем в верхней части?

3. Из приведенных формул выпишите отдельно формулы веществ с:
 а) ионной; б) атомной; в) молекулярной; г) металлической решеткой:
 Na , MgCl_2 , CaO , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Ag (тв.), HBr (тв.), Fe , CH_4 (тв.), K_2SO_4 , SiC .
 Для каждого соединения с ионной кристаллической решеткой укажите число атомов всех элементов в формульной единице вещества.

4. Объясните, почему «сухой лед» CO_2 при обычной температуре испаряется, а кварц SiO_2 — тугоплавок.

5. Установите соответствие между названием вещества и типом его кристаллической решетки.

Название вещества

Тип кристаллической решетки

1) Кремнезем

А) Металлическая

2) Калийная селитра

Б) Молекулярная

3) Графит

В) Ионная

4) «Сухой лед»

Г) Атомная

6. В двух емкостях объемом 10 и 40 л (н. у.) находятся соответственно газообразные оксид азота(II) и воздух. Емкости соединили тонкой трубкой и газы перемешали. Определите объемную долю (%) продукта реакции в образовавшейся смеси.

Химические реакции и закономерности их протекания

§ 18

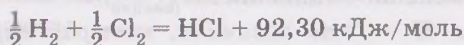
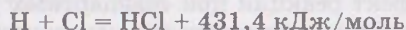
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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 при образовании связей выделяется энергия (см. § 8), 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.

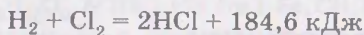
Сравним количество энергии, выделяющейся при образовании молекулы HCl из атомов водорода H и хлора Cl , с количеством энергии, выделяющейся при образовании этой же молекулы из простых веществ H_2 и Cl_2 :



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 ($\text{Cl}-\text{Cl}$).

В зависимости от соотношений энергий разрыва и образования соответствующих связей наблюдается выделение или поглощение теплоты.

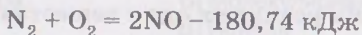
Реакции, которые протекают с выделением теплоты, называют *экзотермическими*, например:



На разрыв связей в молекулах H_2 ($E(\text{H}_2) = 435,9 \text{ кДж/моль}$) и Cl_2 ($E(\text{Cl}_2) = 242,3 \text{ кДж/моль}$) затрачивается меньше энергии, чем ее выделяется при образовании связей в молекулах 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 N_2 ($E(\text{N}_2) = 945,43 \text{ кДж/моль}$) и O_2 ($E(\text{O}_2) = 498,38 \text{ кДж/моль}$) энергии затрачивается больше, чем ее выделяется при образовании связей в молекулах 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 его определяют при давлении 101,3 кПа, или 1 атм, и температуре 25 °С, или 298 К. Эти условия называют *стандартными*.

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях выражают через изменение энтальпии $\Delta H_{\text{реакции}}^\circ$.

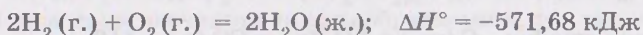
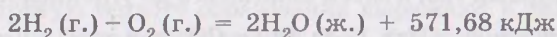
Энтальпия H — это величина, которая характеризует запас энергии вещества. Если энергия продуктов реакции меньше, чем исходных веществ, то $\Delta H < 0$. Это экзотермическая реакция. Если же энергия продуктов реакции больше, чем исходных веществ, то $\Delta H > 0$ — реакция эндотермическая. Следовательно, знак величины ΔH противоположен знаку Q :

- ♦ экзотермическая реакция $+Q$ и $-\Delta H^\circ$;
- ♦ эндотермическая реакция $-Q$ и $+\Delta H^\circ$.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

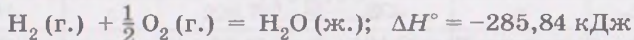
Уравнения реакций, в которых указаны тепловые эффекты реакций и агрегатное состояние веществ, называют термохимическими.

В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции: г. — газообразное, ж. — жидкое, тв. — твердое. Значение теплового эффекта реакции ΔH° записывают после уравнения и отделяют от него точкой с запятой. Например, термохимическое уравнение образования жидкой воды из простых веществ может быть записано двумя способами:



Это термохимическое уравнение показывает, что при взаимодействии 2 моль водорода и 1 моль кислорода образуется 2 моль воды и выделяется 571,68 кДж теплоты. Следовательно, в данном случае энергия продуктов реакции меньше, чем исходных веществ.

Чтобы показать тепловой эффект при образовании 1 моль вещества, в термохимических уравнениях применяют *дробные коэффициенты*:



Очевидно, что если реакция соединения протекает с выделением теплоты, то обратная ей реакция разложения будет идти с поглощением теплоты. Так, изменение энтальпии при образовании одного моля воды равно $-285,84 \text{ кДж}$, а при разложении одного моля воды $+285,84 \text{ кДж}$.

По термохимическим уравнениям реакций можно проводить различные расчеты.

ЗАКОН ГЕССА

Большинство термохимических расчетов основано на законе Гесса:

тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении или постоянном объеме зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.



Герман Иванович Гесс
(1802—1850)

Русский химик, один из основоположников термодинамики. Открыл (1840) основной закон термодинамики, названный его именем. Исследовал каталитические свойства платины, состав кавказской нефти. Написал учебник химии, который многие годы был основным для всех учебных заведений России.

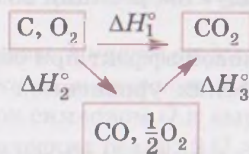
Например, тепловой эффект реакции окисления углерода до оксида углерода(IV) не зависит от того, проводят ли это окисление в одну стадию, сжигая уголь, или в две стадии, получая сначала угарный газ, а затем сжигая его до углекислого газа:

в одну стадию $\text{C (тв.)} + \text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO}_2 (\text{г.}); \Delta H_1^\circ$

первая стадия $\text{C (тв.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO (г.}); \Delta H_2^\circ$

вторая стадия $\text{CO (г.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO}_2 (\text{г.}); \Delta H_3^\circ$

Графически это можно выразить в виде схемы:



Согласно закону Гесса тепловые эффекты связаны между собой соотношением $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$, пользуясь которым можно определить один из них, если другие два известны. Таким образом, на основании закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты реакций, для которых экспериментально измерить их невозможно. Например, практически невозможно измерить теплоту окисления углерода до оксида углерода(II), так как продукт реакции всегда будет состоять из смеси оксидов углерода. Но экспериментально можно измерить теплоту полного сгорания углерода до углекислого газа ($\Delta H_1^\circ = -393,52$ кДж/моль) и теплоту сгорания угарного газа до углекислого ($\Delta H_3^\circ = -283$ кДж/моль). Имея эти данные, по закону Гесса легко рассчитать теплоту окисления углерода до оксида углерода(II), т. е. ΔH_2° :

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_3^\circ;$$

$$\Delta H_2^\circ = -393,52 - (-283) = -110,52 \text{ (кДж/моль)}.$$

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используют теплоты (энтальпии) образования соединений, которые определены при стандартных условиях.

Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения — это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль химического соединения в стандартных условиях из простых веществ, устойчивых в этих условиях. Например, из двух аллотропных модификаций кислорода (кислород O_2 и озон O_3) в стандартных условиях устойчивой формой является кислород O_2 .

Стандартную теплоту образования выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) и обозначают ΔH_{298}° (иногда индексы опускают). Чем меньше значение теплоты образования, тем выше устойчивость соединения при стандартных условиях.

Стандартную теплоту (энтальпию) образования простого вещества принимают равной нулю.

Стандартные теплоты (энтальпии) образования некоторых веществ приведены в табл. 24.

Таблица 24

Стандартные теплоты (энтальпии) образования некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_{298}° , кДж/моль	Вещество	Состояние	H_{298}° , кДж/моль
C_2H_2	г.	226,75	SO_2	г.	-296,90
NO	г.	90,40	NH_4Cl	тв.	-315,39
C_2H_4	г.	52,28	Na_2S	тв.	-372,0
NO_2	г.	33,0	CO_2	г.	-393,52
H_2S	г.	-20,15	SO_3	г.	-396,10
HBr	г.	-34,12	NaCl	тв.	-411,10
NH_3	г.	-46,19	KCl	тв.	-435,90
CH_4	г.	-74,85	MgO	тв.	-602,1
C_2H_6	г.	-84,67	CaO	тв.	-635,50
HCl	г.	-92,30	Fe_2O_3	тв.	-822,10
CO	г.	-110,52	$Ca(OH)_2$	тв.	-986,50
C_2H_5OH	г.	-235,31	Na_2CO_3	тв.	-1130,90
H_2O	г.	-241,88	$CaCO_3$	тв.	-1206,90
C_2H_5OH	ж.	-277,60	Al_2O_3	тв.	-1669,80
H_2O	ж.	-285,84	$Al_2(SO_4)_3$	тв.	-3442,0

Тепловой эффект химической реакции легко рассчитать, если известны теплоты образования всех участвующих в ней веществ, на основании следствия из закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = (c\Delta H^{\circ}(C) + d\Delta H^{\circ}(D)) - (a\Delta H^{\circ}(A) + b\Delta H^{\circ}(B)),$$

где $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$ — тепловой эффект химической реакции;

a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты;

$\Delta H^{\circ}(A)$ и $\Delta H^{\circ}(B)$ — теплоты образования исходных веществ;

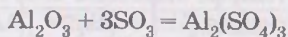
$\Delta H^{\circ}(C)$ и $\Delta H^{\circ}(D)$ — теплоты образования продуктов реакции.



Задача. При взаимодействии свежеприготовленного кристаллического оксида алюминия и газообразного оксида серы(VI) получен кристаллический сульфат алюминия. Составьте термохимическое уравнение реакции, вычислив на основании стандартных теплот образования веществ (табл. 24) ее тепловой эффект. Укажите, какая это реакция — экзотермическая или эндотермическая.

Решение

1. Составляем уравнение реакции:



2. Вычисляем тепловой эффект реакции.

Согласно следствию из закона Гесса

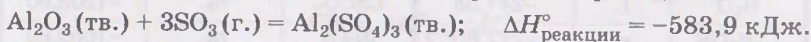
$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = \Delta H^{\circ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{тв.}) - ((\Delta H^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 3\Delta H^{\circ}(\text{SO}_3, \text{г.})).$$

Подставив в это уравнение значения величин из табл. 24, получаем:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = -3442,0 - (-1669,8 + 3 \cdot (-396,1)) = -583,9 \text{ (кДж)}.$$

Тепловой эффект реакции равен $-583,9$ кДж, следовательно, реакция экзотермическая, протекает с выделением теплоты.

3. Записываем термохимическое уравнение реакции:



Ответ: $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = -583,9$ кДж.

1. Приведите примеры химических реакций, при которых энергия системы: а) уменьшается; б) увеличивается. Как называют такие реакции?
2. При сгорании 8 г кальция выделилось 127 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции.
3. Определите, выделяется или поглощается энергия в реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$, если известно, что:
а) при разрыве химической связи в молекулах H_2 поглощается 435,9 кДж/моль энергии;
б) при разрыве химической связи в молекулах Br_2 поглощается 192 кДж/моль энергии;
в) при образовании новой химической связи в молекулах HBr выделяется 360 кДж/моль энергии.
4. По термохимическому уравнению $\text{C (тв.)} + \text{O}_2 (\text{г.}) = \text{CO}_2 (\text{г.}); \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -393,52 \text{ кДж}$ определите:
а) количество теплоты, выделившейся при сгорании 480 г угля;
б) объем образующегося оксида углерода(IV) (н. у.), если выделяется 1181 кДж теплоты.
5. Составьте термохимическое уравнение реакции горения ацетилена, вычислив на основании стандартных теплот образования веществ (табл. 24) ее тепловой эффект.
6. По термохимическому уравнению $2\text{NH}_3 (\text{г.}) + \text{SO}_3 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{тв.}); \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -451 \text{ кДж}$ рассчитайте теплоту образования сульфата аммония. Для вычислений используйте стандартные теплоты образования веществ (табл. 24).

§ 19

ПОНЯТИЕ ОБ ЭНТРОПИИ

Проведем опыт с поваренной солью. В кристаллическом состоянии вещество представляет собой упорядоченную систему, ионы Na^+ и Cl^- расположены в узлах кристаллической решетки в строго

определенном порядке. Поместим хлорид натрия в воду и будем наблюдать *самопроизвольный процесс* растворения соли. Растворение хлорида натрия сопровождается нарушением регулярности кристаллической решетки, в растворе ионы распределены беспорядочно. Движущей силой процесса растворения хлорида натрия является стремление ионов натрия и хлора перейти из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние. Количественной характеристикой неупорядоченности системы служит энтропия.

Энтропия (S) — мера неупорядоченности (степени беспорядка) системы. Чем больше беспорядок, тем выше энтропия. Таким образом, при переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия возрастает.

Энтропия увеличивается в процессе:

- ♦ растворения кристаллических веществ;
- ♦ расширения газов;
- ♦ фазовых превращений, в ходе которых вещество переходит из твердого в жидкое и газообразное состояние;
- ♦ возгонки.

Уменьшением энтропии сопровождаются обратные процессы:

- ♦ сжатие газов;
- ♦ конденсация и кристаллизация веществ;
- ♦ полимеризация.

Переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии, и самопроизвольное протекание подобного процесса маловероятно. Так, невероятно, чтобы ионы натрия и хлора в растворе сами собой составили кристаллическую решетку.

Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, относят к стандартным условиям. Энтропию одного моля вещества в его стандартном состоянии называют *стандартной энтропией*. Ее обозначают S_{298}° и выражают в Дж/(моль · К). В отличие от энтальпии энтропия простых веществ не равна нулю. Стандартные энтропии некоторых веществ приведены в табл. 25.

Таблица 25

Стандартные энтропии некоторых веществ

Вещество	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Вещество	S°_{298} , Дж/(моль·К)
С (графит)	5,74	KOH (тв.)	59,41
CO (г.)	197,91	Pb(NO ₃) ₂ (тв.)	213,0
CO ₂ (г.)	213,65	NH ₃ (г.)	192,5
CaO (тв.)	39,7	NH ₄ NO ₃ (тв.)	150,6
CaCO ₃ (тв.)	92,9	HNO ₃ (ж.)	156,16
Cl ₂ (г.)	223,0	NO ₂ (г.)	240,45
CrO ₃ (тв.)	72	O ₂ (г.)	205,03
Fe (тв.)	27,15	O ₃ (г.)	238,8
FeS (тв.)	67,36	S (тв.)	33,18
H ₂ (г.)	130,59	Si (тв.)	18,72
H ₂ O (г.)	188,74	SiCl ₄ (г.)	239,7
H ₂ O (ж.)	69,94	PbO (тв.)	66,0
H ₂ O (тв.)	39,33	ZnO (тв.)	43,5

Изменение энтропии в ходе химической реакции, как и изменение энтальпии, вычисляют, основываясь на следствии из закона Гесса: *изменение энтропии химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.*

Так, для химической реакции $aA + bB = cC + dD$

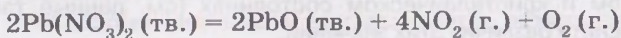
$$\Delta S = (cS(C) + dS(D)) - (aS(A) + bS(B)).$$



Задача. На основании стандартных энтропий веществ (табл. 25) вычислите изменение энтропии при полном разложении двух молей нитрата свинца.

Решение

1. Составим уравнение реакции:



2. Вычислим изменение энтропии реакции.

Согласно следствию из закона Гесса

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = (2S^{\circ}(\text{PbO, тв.}) + 4S^{\circ}(\text{NO}_2, \text{г.}) + S^{\circ}(\text{O}_2, \text{г.})) - 2S^{\circ}(\text{Pb(NO}_3)_2, \text{тв.}).$$

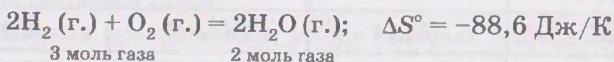
Подставим в это уравнение значения соответствующих величин и получим:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} &= (2 \cdot 66,0 + 4 \cdot 240,45 + 205,03) - (2 \cdot 213,0) = \\ &= +872,83 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = +872,83 \text{ Дж/К}.$

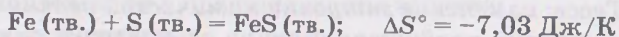
Об изменении энтропии в ходе реакции можно судить по изменению объема системы. Например, при разложении нитрата свинца из твердой соли образуются твердый оксид и два газа, объем увеличивается, следовательно, энтропия возрастает.

Напротив, в процессе образования воды

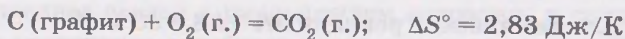


объем системы уменьшается, возрастает упорядоченность, энтропия при этом уменьшается ($\Delta S^{\circ} < 0$).

Если же реакция протекает между твердыми веществами, то объем системы и ее энтропия практически не изменяются:



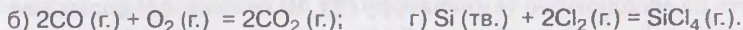
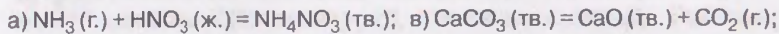
То же самое относится и к процессам, в которых число молекул газообразных веществ не изменяется, например:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры химических реакций, при которых энтропия системы: а) увеличивается; б) уменьшается.
2. Сравните значения стандартной энтропии воды в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях (см. данные табл. 25). Объясните различия этих значений.

3. Выскажите предположения о характере изменения энтропии ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$) в следующих процессах:



Для проверки высказанных суждений вычислите изменение энтропии в этих процессах, используя значения стандартной энтропии веществ (табл. 25).

4. Объясните, почему при растворении в воде соли (KCl , NaCl) энтропия системы увеличивается ($\Delta S^\circ > 0$), а при растворении газов (CO_2 , SO_2) — уменьшается ($\Delta S^\circ < 0$).

§ 20

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

К настоящему моменту вам известно, что одни процессы протекают самопроизвольно, другие — нет. Так, иод самопроизвольно растворяется в спирте, сахар — в воде. Вода самопроизвольно испаряется из открытого сосуда. Во всех этих случаях происходит переход системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, что сопровождается возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

В то же время система стремится перейти в состояние с наименьшей (минимальной) энергией. Благодаря этому происходит объединение частиц в более сложные частицы, например образование молекул из атомов. Этот процесс сопровождается выделением энергии (вспомните причины образования молекул из атомов, см. рис. 6), и система переходит из состояния менее упорядоченного (свободные атомы) в состояние более упорядоченное (атомы объединены в молекулы). Переход системы в состояние с наименьшей энергией характеризуется уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$).

Таким образом, возможность протекания физического или химического процесса определяют два фактора — изменение энтальпии и энтропии. Следовательно, чтобы ответить на вопрос о возможности или невозможности осуществления процесса, необходимо учитывать как изменение энтальпии ΔH ,

так и изменение энтропии ΔS . Для сравнения этих величин их следует выразить в одинаковых единицах. Поскольку ΔH выражена в кДж/моль, а ΔS — в Дж/(моль · К), то ΔS надо умножить на абсолютную температуру (T). Величину ΔH называют *энтальпийным фактором*, а $T\Delta S$ — *энтропийным фактором* процесса. Эти два фактора объединены в уравнение:

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

где G — энергия Гиббса (названа по имени американского физикохимика, одного из основателей химической термодинамики).

Данное уравнение характеризует изменение энергии Гиббса, которое связано с энтальпийным и энтропийным факторами процесса. Оно применимо к процессам, протекающим при постоянных температуре и давлении.

По изменению энергии Гиббса ΔG можно судить о возможности или невозможности протекания реакции.

Реакция может протекать самопроизвольно, если ΔG имеет отрицательное значение:

$$\Delta G < 0 \text{ — реакция возможна.}$$

Следовательно, самопроизвольному протеканию процесса способствуют понижение энтальпийного фактора ($\Delta H < 0$, реакция экзотермическая) и возрастание энтропийного ($T\Delta S > 0$).

Положительное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления реакции в данных условиях:

$$\Delta G > 0 \text{ — реакция невозможна.}$$

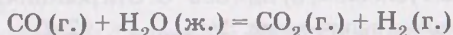
Если же $\Delta G = 0$, то действие одного фактора уравновешивает действие другого: $\Delta H = T\Delta S$. Это означает, что система (реакция) в данных условиях находится в состоянии химического равновесия:

$$\Delta G = 0 \text{ — система находится в состоянии химического равновесия.}$$

Рассчитать изменение энергии Гиббса химической реакции и тем самым выяснить возможность ее протекания несложно.



Задача. На основании стандартных теплот образования (табл. 24) и стандартных энтропий веществ (табл. 25) вычислите изменение энергии Гиббса реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Решение

1. Вычисляем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{прод}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{исх}};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = (-393,52 + 0) - (-110,52 - 285,84) = 2,85 \text{ (кДж)}.$$

2. Вычисляем изменение энтропии реакции:

$$\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = \sum S^\circ_{\text{прод}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{исх}};$$

$$\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = 76,39 \text{ (Дж/К)} = 0,07639 \text{ (кДж/К)}.$$

3. Находим $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$:

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

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ (кДж)}.$$

Поскольку $\Delta G^\circ < 0$, то эта реакция в стандартных условиях возможна.

Ответ: $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -19,91 \text{ кДж}$.

Заметим, что отрицательное значение изменения энергии Гиббса указывает лишь на принципиальную возможность реакции и ничего не говорит о ее скорости. Скорость реакции может быть так мала, что образования продуктов реакции не удастся заметить. В этих случаях для увеличения скорости реакции необходимо подобрать катализатор.

**ВОПРОСЫ
И ЗАДАНИЯ**

1. Определите знаки факторов ΔH и $T\Delta S$ для каждой из следующих реакций:
а) $2\text{SO}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{SO}_3 \text{ (г.)}$; б) $2\text{SO}_3 \text{ (г.)} = 2\text{SO}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)}$.

2. Определите, возможно ли полное сгорание метана в стандартных условиях, если $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -802,2 \text{ кДж}$; $\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = -110,1 \text{ Дж/К}$.
3. Вычислите изменение энергии Гиббса в реакции синтеза аммиака:
а) в стандартных условиях; б) при 350°C . Эта реакция характеризуется следующими величинами: $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -92 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = -201 \text{ Дж/К}$. Укажите, при какой из этих температур имеется принципиальная возможность получения аммиака.
4. На основании стандартных теплот образования (табл. 24) и стандартных энтропий веществ (табл. 25) вычислите ΔG° для реакций, протекающих по уравнениям:
а) $\text{CaO (тв.)} + \text{CO}_2 \text{ (г.)} = \text{CaCO}_3 \text{ (тв.)}$;
б) $\text{CO}_2 \text{ (г.)} + \text{H}_2 \text{ (г.)} = \text{CO (г.)} + \text{H}_2\text{O (ж.)}$.
Возможны ли эти реакции при стандартных условиях?

§ 21

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

ПОНЯТИЕ О СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

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, протекать 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, масса вырабатываемого продукта.

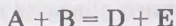
Количественной характеристикой быстроты течения химической реакции является ее скорость.

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 определенный промежуток времени.

Допустим, что в закрытом сосуде протекает реакция



Концентрация вещества А в первоначальный момент времени τ_1 составляла c_1 , а в момент времени τ_2 — c_2 . Тогда средняя скорость реакции v рассчитывается по формуле:

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

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 τ — в секундах, поэтому скорость реакции будет выражена в моль/(л·с).

Скорость химической реакции — величина положительная. Знак «минус» в правой части равенства стоит потому, что по мере протекания реакции концентрация исходного вещества (реагента) уменьшается ($\Delta c < 0$). Если скорость реакции определяют по изменению концентрации одного из продуктов реакции, то в правой части ставят знак «плюс», так как концентрация продуктов реакции увеличивается ($\Delta c > 0$) (рис. 25).

Концентрацию веществ, выраженную в моль/л, можно рассчитать по формуле:

$$c = \frac{v}{V},$$

где v — количество вещества, моль;
 V — объем реакционной системы, л.

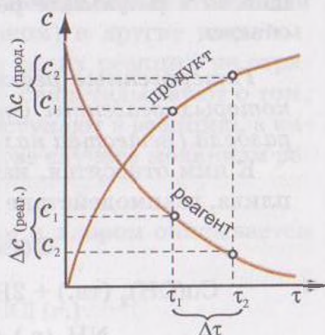


Рис. 25. Изменение концентрации одного из исходных веществ (реагентов) и одного из продуктов реакции во времени

Тогда

$$\Delta c = \frac{\Delta v}{V}.$$

Следовательно,

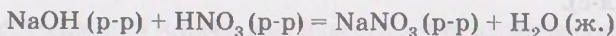
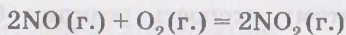
$$v = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t},$$

где Δv — изменение количества вещества, участвующего в реакции.

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



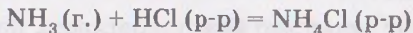
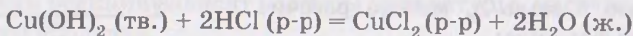
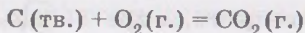
Гомогенные реакции — это реакции, при протекании которых отсутствует поверхность раздела между взаимодействующими веществами (все реагенты находятся в одной фазе*). Они протекают во всем объеме. Это взаимодействия между газообразными веществами, реакции, протекающие в растворах между электролитами и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



Скорость гомогенной реакции определяется изменением количества вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени *в единице объема*.

Гетерогенные реакции — это реакции, при протекании которых реагенты отделены друг от друга поверхностью раздела (вещества находятся в разных фазах).

К ним относятся, например, реакции горения твердого топлива, взаимодействие металлов с кислотами, водой и др.:



* *Фаза* — это совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.

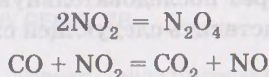
Химическое взаимодействие в гетерогенных реакциях происходит только *на поверхности раздела* между веществами. В связи с этим скорость гетерогенной реакции определяется изменением количества вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени *на единице поверхности*.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции редко протекают в одну стадию, как их принято записывать. Обычно они протекают в несколько стадий через образование промежуточных соединений, поэтому в химии обращают большое внимание на механизм протекания реакций.

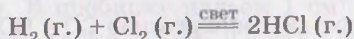
По механизму протекания различают элементарные и сложные реакции.

Элементарные (простые) реакции — это реакции, протекающие в одну стадию. Уравнение такой реакции отражает и ее механизм. Например:

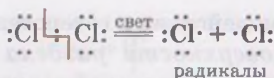


Общее число элементарных реакций незначительно. Большинство же химических реакций представляют собой *сложные процессы*, протекающие в несколько стадий, т. е. состоящие из нескольких элементарных процессов, в которых кроме молекул могут участвовать ионы, радикалы (это нейтральные атомы или группы атомов с неспаренным электроном) и другие частицы. Вследствие этого суммарные уравнения таких реакций не отражают их реальный механизм. Они лишь свидетельствуют о том, какие вещества и в каких количествах вступают в реакцию, а какие образуются. Между тем в большинстве случаев механизм реакции очень сложен.

Например, реакция между водородом и хлором описывается относительно простым уравнением:

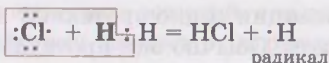


В действительности она имеет сложный механизм и относится к так называемым *цепным реакциям*. Процесс начинается с расщепления молекул хлора на атомы (радикалы) за счет энергии света или тепла:

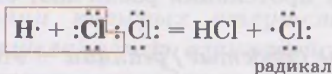


Так происходит *зарождение цепи*. Затем начинается процесс *развития цепи*, который включает две чередующиеся стадии:

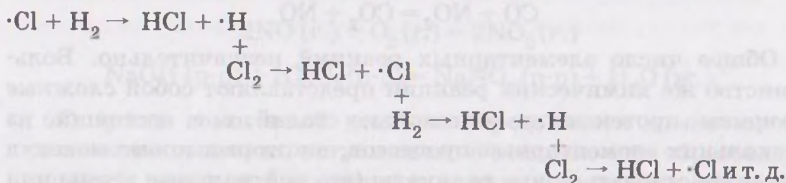
1. Радикал хлора реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу хлороводорода и радикал водорода:



2. Образовавшийся радикал взаимодействует с молекулой хлора, образуя молекулу HCl и радикал хлора:



Таким образом, превращение исходных веществ в конечный продукт протекает через последовательную цепь элементарных актов, что можно представить следующей схемой:



Суммарное же уравнение $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{свет}} 2\text{HCl}$ только показывает, какие вещества вступают в реакцию и образуются в результате нее.

Следовательно, *механизм реакции* — это последовательность элементарных стадий, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Вычислите среднюю скорость реакции $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$, если начальная концентрация оксида углерода(II) была равна 2 моль/л, а через 5 с стала 0,5 моль/л.
2. Некоторая реакция протекает со средней скоростью 0,2 моль/(л·с). Вычислите концентрацию одного из реагентов через 20 с после

начала реакции, если начальная концентрация его составляла 6 моль/л.

3. Через некоторое время после начала реакции $3A + B = 2C + D$ концентрации веществ составляли: $c(A) = 3$ моль/л; $c(B) = 1$ моль/л; $c(C) = 0,8$ моль/л. Вычислите исходные концентрации веществ А и В.
4. В сосуде объемом 5 л смешали кислород количеством вещества 2 моль и оксид азота(II) количеством вещества 3 моль. Образовался оксид азота(IV), количество вещества которого через 5 с составило 2,5 моль. Определите среднюю скорость реакции по оксиду азота(II) и количество вещества каждого из газов, находящихся в сосуде после реакции.

§ 22

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции зависит от нескольких факторов.

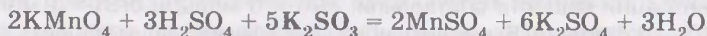
ПРИРОДА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



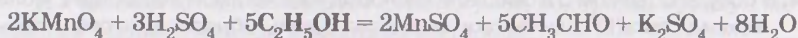
Как вы знаете, реакционная активность веществ определяется *характером химических связей в веществах и их строением*. Так, галогены (фтор, бром) с одним и тем же веществом — водородом реагируют с различными скоростями. Фтор взаимодействует с водородом очень быстро (со взрывом) уже при обычных условиях, 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 см^3 разбавленного раствора перманганата калия и 5 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 калия (неорганическое вещество), во вторую 4–5 капель этилового спирта (органическое вещество). Мы увидим, что в пробирке, в

которую был добавлен сульфит калия, обесцвечивание раствора происходит значительно быстрее. Уравнения протекающих реакций:



реакция протекает быстро



реакция протекает более медленно

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГЕНТОВ



Для того чтобы молекулы двух веществ могли вступить во взаимодействие, они должны столкнуться.

Число столкновений пропорционально числу частиц реагирующих веществ в единице объема, т. е. концентрации вещества.

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. 26). Отметим, что в кислороде сера горит более интенсивно и сгорает быстрее.

Количественно зависимость скорости элементарной реакции от концентрации реагирующих веществ выражают законом действующих масс (сформулирован норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г.):

скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

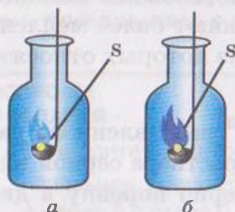


Рис. 26. Горение серы:
а — в воздухе;
б — в кислороде

Например, для элементарной гомогенной реакции, записанной в общем виде



математически этот закон выражается соотношением:

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

где v — скорость реакции;

$c(A)$ и $c(B)$ — молярные концентрации реагирующих веществ; a и b — стехиометрические коэффициенты; k — константа скорости реакции. Она зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Значение k численно равно скорости реакции ($v = k$) при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л ($c(A) = c(B) = 1$ моль/л).

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют **кинетическим уравнением реакции**.

Например, кинетическое уравнение элементарной реакции $2NO_2 = N_2O_4$:

$$v = k c^2(NO_2).$$



Като Максимилиан Гульдберг
(1836–1902)

Норвежский физикохимик. Основные научные работы — в области химической кинетики и термодинамики. Совместно с норвежским ученым П. Вааге (1833–1900) установил закон действующих масс и разработал его молекулярно-кинетическую интерпретацию. Вывел уравнения для вычисления коэффициентов расширения тел, теплот плавления и теплоемкостей.

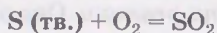
Для сложных химических реакций закон действующих масс применим к каждой отдельной стадии и неприменим ко всей реакции в целом, т. е. к суммарному уравнению. Так, для реакции между водородом и хлором кинетическое уравнение можно записать только для отдельных стадий, которые являются элементарными реакциями:

$$v_1 = k_1 c(Cl) \cdot c(H_2); \quad v_2 = k_2 c(H) \cdot c(Cl_2)$$

В связи с этим при использовании закона действующих масс без рассмотрения механизма реакций *будем допускать*, что химическое превращение происходит в одну стадию.

Если реакция протекает в *гетерогенной системе*, например газ — твердое вещество, то столкновения между частицами происходят лишь на поверхности раздела, и *скорость реакции зависит только от концентрации газообразного вещества*. Поэтому концен-

трация твердого вещества не входит в кинетическое уравнение. Например, для гетерогенной реакции горения серы



закон действующих масс может быть выражен следующим уравнением:

$$v = k c(\text{O}_2),$$

т. е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Константа скорости гетерогенных реакций зависит от площади поверхности раздела фаз.



Задача. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если повысить концентрацию NO в два раза.

Решение

1. Составляем для данной реакции кинетическое уравнение:

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

2. Обозначим концентрацию NO через a , концентрацию O_2 — через b , тогда кинетическое уравнение реакции примет вид:

$$v_1 = k a^2 b.$$

3. Определяем скорость реакции при увеличении концентрации NO в два раза:

$$c(\text{NO}) = 2a, \quad c(\text{O}_2) = b, \quad \text{тогда } v_2 = k(2a)^2 b = 4ka^2 b.$$

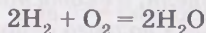
4. Находим отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4ka^2 b}{ka^2 b} = 4.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в четыре раза.

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 °С она протекает очень медленно, при 500 °С — быстрее, а при температуре 700 °С осуществляется мгновенно, со взрывом.

Зависимость скорости реакции от температуры *приближенно** 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;

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

Это правило выполняется лишь 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 какое время закончится эта реакция при 50 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

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

Дано:

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

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

$$\tau_1 = 32\text{ мин}$$

$$\gamma = 3$$

Найти: τ_2

Решение

1. Находим, во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры от 10 до 50 $^{\circ}\text{C}$:

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

В соответствии с правилом Вант-Гоффа при увеличении температуры от 10 до 50 $^{\circ}\text{C}$ скорость реакции возрастет в 81 раз.

2. Находим время, за которое закончится эта реакция при 50 $^{\circ}\text{C}$:

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

Ответ: при температуре 50 $^{\circ}\text{C}$ реакция заканчивается за 24 с.

Почему же температура оказывает столь сильное влияние на скорость реакции?

Одно из условий химического взаимодействия — столкновение частиц. Однако этого недостаточно, так как только малая 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 протекли бы практически мгновенно. В действительности же этого не происходит. Возможность взаимодействия между частицами при столкновении зависит от их состояния. В среднем энергия молекул, например, газа при каждой температуре постоянна, однако всегда в нем имеются молекулы, которые обладают в данный момент большим запасом энергии — такие молекулы более реакционноспособны.

Частицы, обладающие повышенным запасом энергии, достаточным для осуществления данной реакции в определенных условиях, называют активными.

Химические реакции протекают при столкновении активных частиц. С повышением температуры резко возрастает их доля 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 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.).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведенные пары веществ расположите в порядке увеличения скорости реакции между ними:
а) раствор HCl и раствор AgNO_3 ; в) раствор HCl и Mg ;
б) раствор CH_3COOH и Mg ; г) сера и железо.
2. С наибольшей скоростью при комнатной температуре протекает реакция между:
а) NH_3 (г.) и HCl (г.); б) Al и O_2 ; в) Fe_2O_3 и H_2 ; г) Zn и AgNO_3 .
3. Почему в домашних и производственных условиях для сохранения продуктов питания используются холодильниками?
4. Составьте кинетические уравнения для реакций:
а) $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$; в) $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$;
б) C (тв.) + CO_2 (г.) = 2CO (г.); г) $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$.
5. Вычислите, как изменится скорость химической реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$:
а) при уменьшении концентрации исходных веществ в три раза;
б) при увеличении давления в три раза.

6. Вычислите, как изменится скорость реакции:

а) при повышении температуры на 50 °С;

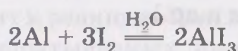
б) при понижении температуры на 30 °С.

Температурный коэффициент скорости реакции равен 4.

§ 23

КАТАЛИЗАТОРЫ

Большое влияние на скорость химических реакций оказывает присутствие некоторых веществ. Одни из них увеличивают скорость реакции. Например, в роли ускорителя часто выступает вода. Если поместить в тигель или фарфоровую чашку немного смеси порошкообразного алюминия с предварительно растертым в порошок иодом и тщательно перемешать ее стеклянной палочкой, видимых изменений не наблюдается. Однако достаточно к этой смеси добавить *одну каплю воды* (рис. 27), 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.

Изменение скорости химической реакции под действием катализатора называют катализом.

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

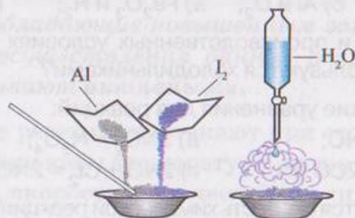


Рис. 27. Вода — катализатор реакции между алюминием и иодом

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. 26):

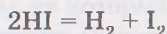


Таблица 26

Энергия активации реакции разложения иодоводорода

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

Действие катализаторов специфично: ускоряя протекание одной реакции, катализатор может оказаться неэффективным для другой. Так, для окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI) в качестве катализатора используют оксид ванадия(V), который неэффективен при окислении аммиака до оксида азота(II).

Активность катализаторов может изменяться при добавлении некоторых веществ.

Посторонние вещества, которые резко снижают действие катализатора, называют каталитическими ядами. Например, в производстве серной кислоты оксид мышьяка(V) является ядом для катализатора, поэтому оксид серы(IV) тщательно очищают от соединений мышьяка.

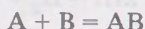
Вещества, повышающие активность катализаторов, называют промоторами. Так, каталитическая активность оксида ванадия(V) V_2O_5 по отношению к реакции окисления оксида серы(IV) повышается при добавлении небольших количеств щелочи.

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

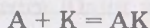
При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газовой или жидкой) и между ними отсутствует поверхность раздела, как, например, при окислении оксида серы(IV) до оксида серы(VI) в присутствии оксида азота(II),

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

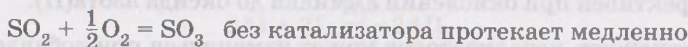


без катализатора протекает медленно вследствие большой энергии активации, то катализатор К вступает во взаимодействие с одним из исходных веществ, например А, образуя промежуточное соединение АК:

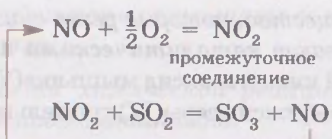


Эта реакция протекает быстро, так как ее энергия активации невелика. Образовавшееся промежуточное соединение АК по той же причине легко реагирует со вторым исходным веществом В, образуя конечный продукт АВ и катализатор К, который вновь участвует в реакции.

Например, действие катализатора оксида азота(II) при окислении оксида серы(IV) можно схематически представить так:



NO — катализатор



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 окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI).

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 ослабляются связи между атомами и увеличиваются расстояния между ними (рис. 28). Молекулы становятся более реакционноспособными. Для того чтобы реакция началась, потребуется меньшая энергия активации, чем для той же реакции, но без катализатора.

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.

Велика роль катализаторов в химическом производстве. Их используют при получении серной кислоты, синтетического каучука, лекарственных препаратов, жидкого топлива из угля, синтезе аммиака, переработке нефти и природного газа и т. д. Применение катализаторов позволяет интенсифицировать многие технологические процессы, осуществлять их при более низкой температуре. Поиски новых, более совершенных катализаторов способствуют повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

Широко распространены каталитические реакции и в природе. Все биохимические превращения в живых организмах — син-

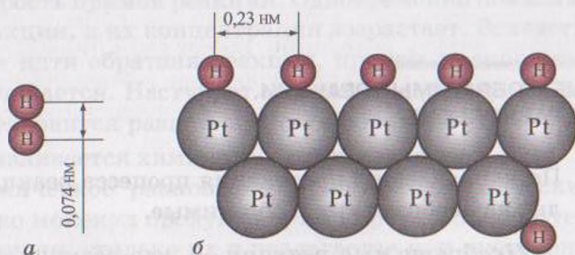


Рис. 28. Механизм гетерогенного катализа: а — молекула водорода до адсорбции на катализаторе; б — адсорбированный на платине водород

тез белков, обмен веществ — протекают в присутствии биологических катализаторов — ферментов, которые будут рассмотрены в курсе органической химии.

Но имеется целый ряд веществ, которые понижают скорость химической реакции. В две пробирки нальем разбавленную соляную кислоту, в одну из них добавим немного уротропина (его можно купить в аптеке). В каждый раствор опустим предварительно зачищенный железный гвоздь. В кислоте гвоздь растворяется, покрываясь пузырьками выделяющегося водорода. В присутствии уротропина выделение водорода практически не наблюдается.

Вещества, которые снижают скорость химической реакции, называют ингибиторами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, от каких факторов зависит скорость химической реакции. Приведите примеры.
2. Влияет ли катализатор на значение теплового эффекта реакции?
3. При температуре 20 °С некоторая реакция заканчивается за 40 мин. Вычислите, через какое время закончится эта реакция при температуре 80 °С. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.
- Т** 4. Скорость реакции $C \text{ (тв.)} + 2Cl_2 \text{ (г.)} = CCl_4 \text{ (ж.)}$ при постоянном объеме и увеличении количества вещества реагентов в 4 раза возрастает в:
а) 32 раза; б) 16 раз; в) 8 раз; г) 4 раза.

§ 24

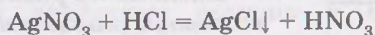
НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



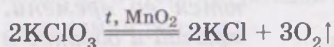
По направлению протекания процесса реакции делят на необратимые и обратимые.

Необратимые реакции — это реакции, в ходе которых хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью. Они протекают до конца. К практически необрати-

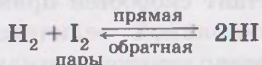
мым относят реакции, в которых хотя бы один продукт выводится из сферы реакции, например реакции в растворах, сопровождающиеся образованием осадка, газа или малодиссоциирующего вещества:



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*:



Согласно закону действующих масс кинетические уравнения прямой и обратной реакций имеют вид:

$$v_{\text{пр}} = k_1 c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) \qquad v_{\text{обр}} = k_2 c^2(\text{HI})$$

В обратимой реакции в начальный момент времени скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются, и 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. 29).

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

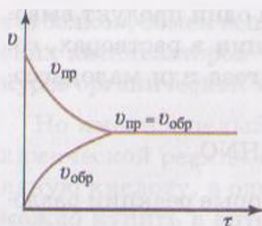


Рис. 29. Изменение скоростей прямой и обратной реакций в ходе обратимой реакции

концентрации называют *равновесными* и обозначают квадратными скобками: $[H_2]$, $[I_2]$, $[HI]$.

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:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \neq 0$$

Состояние химического равновесия количественно характеризуют *константой равновесия* $K_{\text{равн}}$. В момент достижения равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, т. е.

$$k_1[H_2] \cdot [I_2] = k_2[HI]^2, \quad \text{отсюда} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

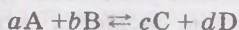
Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций тоже является постоянной величиной; она и называется константой равновесия:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_{\text{равн}};$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Константа химического равновесия показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции k_1 больше константы скорости обратной реакции k_2 при одинаковой температуре. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от катализатора и концентрации веществ. По значению константы равновесия можно судить о полноте протекания реакции. Чем больше значение константы равновесия, тем в большей степени равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции.

Для любой равновесной гомогенной реакции

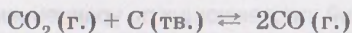


константа равновесия связана с равновесными концентрациями общей формулой:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Это уравнение представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии. Оно показывает, что в обратимых реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ становится величиной постоянной. Причем каждая концентрация входит в выражение константы равновесия в степени, равной стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.

В выражение константы равновесия для обратимых гетерогенных реакций не входят концентрации твердых веществ. Например, для гетерогенной реакции

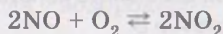


константа равновесия определяется только концентрациями газов:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}.$$



Задача. Вычислите константу равновесия для обратной реакции



Равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[\text{NO}] = 0,056$; $[\text{O}_2] = 0,028$; $[\text{NO}_2] = 0,044$. Найдите исходные концентрации оксида азота(II) и кислорода.

Дано:

$[\text{NO}] = 0,056$ моль/л

$[\text{O}_2] = 0,028$ моль/л

$[\text{NO}_2] = 0,044$ моль/л

Найти:

$K_{\text{равн}}$, $c_{\text{исх}}(\text{NO})$, $c_{\text{исх}}(\text{O}_2)$

Решение

1. Вычисляем константу равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]};$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{0,044^2}{0,056^2 \cdot 0,028} = 22,05.$$

2. Находим исходные концентрации NO и O₂.

В начальный момент концентрация оксида азота(IV) равна нулю. Каждая молекула NO₂ образуется из одной молекулы NO и 0,5 молекулы O₂, поэтому для образования 0,044 моль/л NO₂ в со-

ответствии с уравнением реакции необходимо 0,044 моль/л NO и 0,022 моль/л ($0,5 \cdot 0,044$) O₂. Следовательно,

$$c_{\text{исх}}(\text{NO}) = [\text{NO}] + 0,044 = 0,056 + 0,044 = 0,10 \text{ (моль/л);}$$

$$c_{\text{исх}}(\text{O}_2) = [\text{O}_2] + 0,022 = 0,028 + 0,022 = 0,05 \text{ (моль/л).}$$

Ответ: $K_{\text{равн}} = 22,05$; $c_{\text{исх}}(\text{NO}) = 0,10$ моль/л; $c_{\text{исх}}(\text{O}_2) = 0,05$ моль/л.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите выражения для констант химического равновесия обратимых реакций, протекающих по уравнениям:
а) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$;
б) $\text{Si} (\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2 (\text{тв.}) + 2\text{H}_2 (\text{г.})$;
в) $\text{MgCO}_3 (\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{MgO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{г.})$;
г) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$.
2. Обратимая гомогенная реакция выражается уравнением $\text{A} (\text{г.}) + \text{B} (\text{г.}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{г.})$. При установлении равновесия концентрации участвующих в реакции веществ равны: $[\text{A}] = 0,06$ моль/л; $[\text{B}] = 0,12$ моль/л; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B.
3. Обратимая реакция описывается уравнением $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества D. Найдите константу равновесия.
4. Константа равновесия обратимой реакции $2\text{N}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O} (\text{г.})$ при некоторой температуре равна 1,21. Равновесные концентрации азота и оксида азота(II) равны соответственно 0,72 и 0,84 моль/л. Рассчитайте равновесную и исходную концентрации кислорода.

§ 25

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

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, называют смещением равновесия.

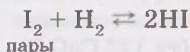
Направление смещения химического равновесия определяет принцип Ле Шателье:

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.

Рассмотрим факторы, влияющие на состояние равновесия.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

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

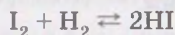


Анри Луи Ле Шателье
(1850–1936)

Французский физикохимик и металлург. Сформулировал общий закон смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье). Исследовал процессы, происходящие при высокой температуре, металлические сплавы, сконструировал металлографический микроскоп.

Увеличение концентрации исходного вещества (H_2 или I_2) смещает равновесие в сторону прямой реакции, а увеличение концентрации продукта реакции (HI) — в направлении обратного процесса:

увеличение концентрации I_2 или H_2

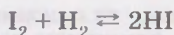


пары

увеличение концентрации HI

При уменьшении концентрации вещества равновесие смещается в сторону увеличения его концентрации. Так, удаление из реакционной смеси продукта (HI) смещает равновесие в сторону прямой реакции, а удаление исходного вещества, например H_2 , смещает равновесие в сторону обратной реакции:

уменьшение концентрации HI

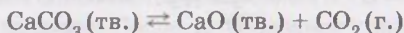


пары

уменьшение концентрации I_2 или H_2

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

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

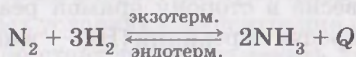


не повлияет добавление карбоната или оксида кальция.

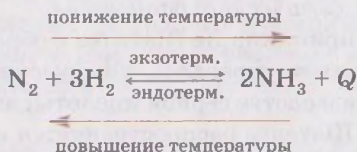
ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

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:



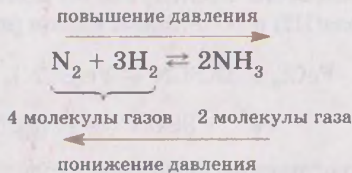
Прямая реакция — экзотермическая, а обратная — эндотермическая. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (так как она протекает с поглощением теплоты), а понижение — в направлении экзотермической реакции (так как она протекает с выделением теплоты):



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. 30), а понижение давления — в сторону реакции, протекающей с образованием большего числа молекул газообразных веществ:



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

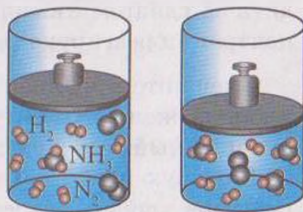
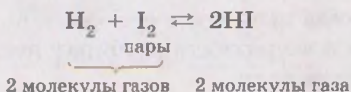


Рис. 30. Смещение равновесия в сторону образования меньшего числа молекул газов при увеличении давления

Введение в реакцию катализатора не влияет на состояние химического равновесия, так как катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакций на одну и ту же величину, следовательно, он 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.

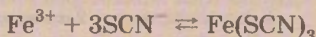
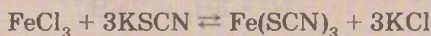
Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, также происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.



Лабораторный опыт 2

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 см³ 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 немного 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.

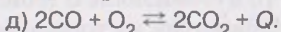
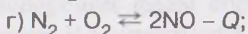
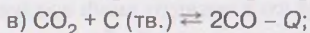
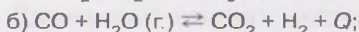
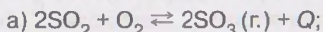
Напишите выражение для константы химического равновесия данной реакции. Укажите, как изменилась концентрация роданида железа(III) в каждой из трех пробирок, и объясните происшедшие изменения, исходя из принципа Ле Шателье. Укажите направление смещения равновесия и оформите результаты, заполнив табл. 27.

Таблица 27

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

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите, для каких из реакций, уравнения которых приведены ниже, повышение давления приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:



Т 2. Химическое равновесие в системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + Q$ сместится в сторону продукта реакции при:

а) понижении давления и температуры;

б) повышении давления и температуры;

в) повышении давления и понижении температуры;

г) увеличении концентрации SO_3 и понижении температуры.

Т 3. На равновесие системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{тв.}) + 3\text{H}_2 (\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{Fe} (\text{тв.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г.}) - Q$ не оказывает влияния:

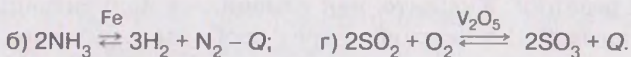
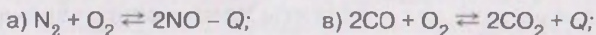
а) повышение температуры;

в) повышение давления;

б) повышение концентрации H_2 ;

г) уменьшение концентрации H_2 .

Т 4. Одновременно окислительно-восстановительной, эндотермической, каталитической, гомогенной является реакция:



5. Определите, в каком направлении сместится химическое равновесие в системе $2\text{CO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г.})$, если концентрации всех веществ уменьшить в два раза.

Химические реакции в водных растворах

§ 26

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В природе, промышленности, жизни мы чаще имеем дело не с индивидуальными веществами, а с гетерогенными или гомогенными смесями. Гетерогенные смеси называют дисперсными (от лат. *dispersus* — рассеянный, рассыпанный) системами, а гомогенные — растворами.

Дисперсные системы — это гетерогенные системы, в которых одно или несколько веществ в виде мелких частиц распределены в другом веществе. Вещество, в котором происходит распределение другого вещества, 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).

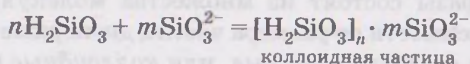
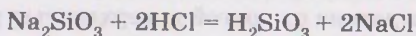
Коллоидные растворы иначе называют *золями*. Примерами коллоидных растворов могут служить золи гидроксида железа(III), кремниевой кислоты и такие биологические жидкости, как лимфа, цитоплазма, кровь. Золи с водной дисперсионной средой называют *гидрозолями*. Системы с газовой (воздушной) дисперсионной 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, парфюмерные изделия и др.

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

Коллоидные растворы обладают рядом специфических свойств. Так, если у истинных растворов (гомогенная система) окраска одинаковая, то золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску и ее интенсивность. Золи золота, например, могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными. В отличие от истинных растворов для зольей характерно рассеяние света коллоидными частицами — *эффект Тиндаля*: при пропускании в затемненном помещении луча света через золь в нем виден светящийся конус (рис. 31). Так можно распознать, является данный раствор истинным или коллоидным.

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.

Одно из важных свойств зольей — *одинаковые заряды частиц*, поэтому они длительное время не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. Благодаря этому коллоидные растворы относительно устойчивы. Например, при получении кремниевой кислоты ее молекулы адсорбируют силикат-ионы SiO_3^{2-} :



В результате образуется отрицательно заряженная частица.

При нагревании или добавлении сильного электролита коллоидные частицы теряют заряд и укрупняются — слипаются в более

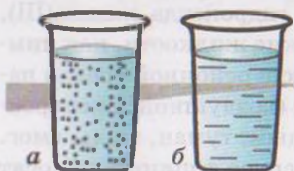


Рис. 31. Пропускание луча света через растворы:
а — истинный; б — коллоидный

крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называют *коагуляцией*. При коагуляции золь превращается в студенистую массу, которую называют *гелем*. В этом случае вся совокупность коллоидных частиц, связывая растворитель, переходит в своеобраз-

разное полужидкое-полутвердое состояние; система в целом теряет текучесть. Например, 3%-ный раствор желатина в теплой воде превращается в гель. 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.

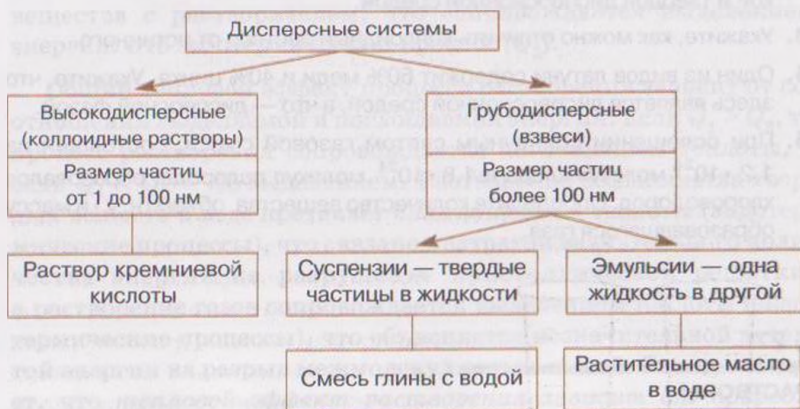
Эмульсии — это дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза являются несмешивающимися жидкостями, например молоко (мелкие шарики жира в жидкости), лимфа, смесь бензина с водой, водоэмульсионные краски и т. д.

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 2.

Схема 2

Классификация дисперсных систем



Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть в различных агрегатных состояниях, что приводит к большому разнообра-

разию 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.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определения понятий: «дисперсная система», «дисперсионная среда», «дисперсная фаза», «гидрозоль», «аэрозоль», «суспензия», «эмульсия».
2. Назовите известные вам дисперсные системы с газообразной, жидкой и твердой дисперсионной средой.
3. Укажите, 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.
5. При освещении солнечным светом газовой смеси, состоящей из $1,2 \cdot 10^{24}$ молекул хлора и $1,8 \cdot 10^{24}$ молекул водорода, образовался хлороводород. Определите количество вещества, объем (н. у.) и массу образовавшегося газа.

§ 27

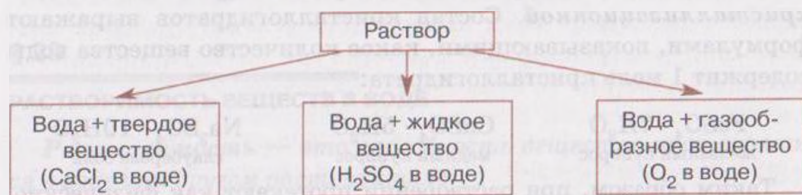
РАСТВОРЫ

Раствор — это гомогенная (однофазная) система, состоящая из двух или более компонентов. Растворы, как правило, прозрачные и устойчивые системы, не осаждаются и не расслаиваются.

ваются при длительном стоянии, растворенные частицы фильтрами не задерживаются. Растворы могут быть как водными (растворитель — вода), так и неводными (растворители — спирт, эфир, бензин и др.). На практике чаще применяют водные растворы, так как в воде растворяются многие твердые, жидкие, газообразные вещества (схема 3).

Схема 3

Разновидности водных растворов



При растворении веществ протекают два основных процесса.

♦ Первый — разрушение химических и межмолекулярных связей между ионами, атомами или молекулами растворяющегося вещества (например, разрушение связей в кристаллической решетке хлорида натрия) и равномерное распределение (диффузия) образовавшихся частиц между молекулами воды, что связано с затратой энергии. Это эндотермические процессы (Q_1).

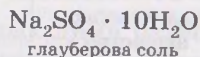
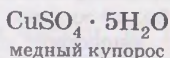
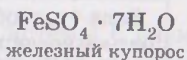
♦ Второй процесс — взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, что сопровождается выделением энергии. Это экзотермический процесс (Q_2).

Общий тепловой эффект процесса растворения зависит от отношения 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*. Если растворителем является вода, то соединения называют *гидратами*, а процесс их образования — *гидратацией*. Гидраты — непрочные соединения и разлагаются при попытке выделить их в свободном виде. Но в ряде случаев 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:



Таким образом, при растворении протекают как физические, так и химические процессы, поэтому растворы занимают промежуточное 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.



Лабораторный опыт 3

ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

В две пробирки налейте по 5–6 см³ воды и измерьте ее температуру. В одну из пробирок внесите 2–3 г нитрата аммония, в другую — 2–3 г сульфата натрия. *Осторожно* перемешайте термометром раствор в каждой из пробирок и укажите температуру полученных растворов.

Объясните наблюдаемое различие тепловых явлений.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, почему при растворении нитрата калия происходит охлаждение, а при растворении гидроксида калия — нагревание раствора.
2. Объясните, как при помощи обезвоженного сульфата меди(II) обнаружить примесь воды в бензине.

3. Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет возможность самопроизвольного эндотермического процесса растворения в воде кристаллических веществ?
4. Вычислите массовую долю (%) кристаллизационной воды в английской соли $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
5. Рассчитайте массу медного купороса, который нужно растворить в 375 г воды, чтобы получить 4%-ный раствор сульфата меди(II).

§ 28

РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Растворимость — это способность вещества растворяться в воде или другом растворителе.

Количественно растворимость вещества характеризуют коэффициентом растворимости, или просто растворимостью вещества. *Растворимость (коэффициент растворимости)* — масса вещества, которое может раствориться при данной температуре в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора:

$$s'(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{m(\text{р-ля})} \cdot 100 \text{ г},$$

где $s'(\text{раств. в-ва})$ — растворимость;

$m(\text{раств. в-ва})$ — масса растворенного вещества;

$m(\text{р-ля})$ — масса растворителя.

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. 32).

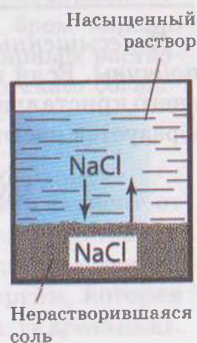


Рис. 32. Равновесие между осадком и насыщенным раствором

Раствор, в котором содержание растворенного вещества при данной температуре меньше, чем в насыщенном, называют ненасыщенным. В таком растворе можно растворить дополнительную массу вещества при той же температуре.

Насыщенные и ненасыщенные растворы устойчивы при хранении.

Можно приготовить раствор, в котором при данной температуре содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном. Например, если насыщенный раствор сульфата натрия, приготовленный при температуре 80 °С, осторожно и медленно охладить, то избыток растворенного вещества не выделяется в виде осадка. В этом случае получается раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Это явление было открыто и изучено российским химиком Т. Е. Ловицем, который назвал такие растворы *пересыщенными*.



Товий Егорович Ловиц
(1757–1804)

Химик и фармацевт, академик Петербургской академии наук. По происхождению немец. Открыл и изучил явление адсорбции углем растворенных веществ, образование пересыщенных растворов. Исследовал кристаллизацию солей из растворов. Установил условия выращивания кристаллов. Впервые получил кристаллическую глюкозу, ледяную уксусную кислоту.

Пересыщенные растворы при хранении, как правило, неустойчивы. Если пересыщенный раствор встряхнуть или бросить в него кристаллик растворенного вещества, то выпадает осадок и образуется насыщенный раствор (рис. 33).

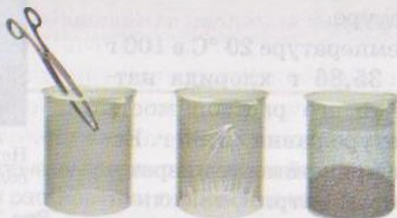


Рис. 33. Явления, наблюдаемые при внесении кристаллика растворенного вещества в пересыщенный раствор

Легко образуют пересыщенные растворы глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

По растворимости в воде вещества подразделяют на:

- ♦ хорошо растворимые — в 100 г воды при температуре 20 °C растворяется более 10 г вещества (сахар, гидроксид натрия, спирт, аммиак);

- ♦ малорастворимые — в 100 г воды при тех же условиях растворяется менее 10 г, но более 0,01 г вещества (гипс, сульфат свинца, метан);

- ♦ практически нерастворимые — в 100 г воды при температуре 20 °C растворяется менее 0,01 г вещества (хлорид серебра, стекло, керосин, благородные газы).

Это подразделение условно, так как в природе абсолютно нерастворимых веществ не существует. Например, если опустить в воду серебряную ложку, то серебро в ничтожно малых количествах все же растворяется в воде (ионы серебра уничтожают в воде микробы).

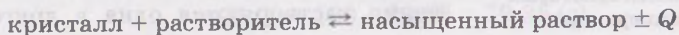
Рассмотрим факторы, от которых зависит растворимость веществ.

ПРИРОДА РАСТВОРЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА И РАСТВОРИТЕЛЯ

Природа растворяемого вещества и растворителя определяет их строением. 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 соединения — в неполярных растворителях (иод, 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:



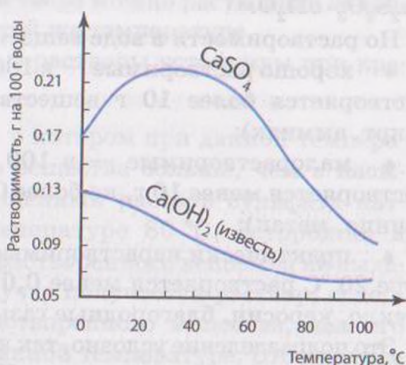
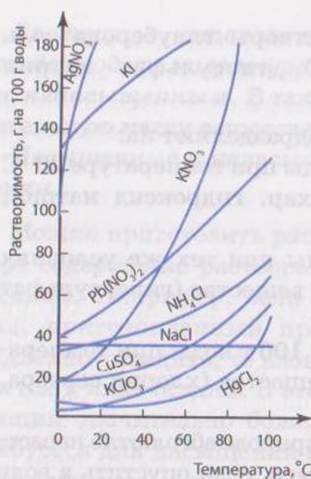


Рис. 34. Зависимость растворимости некоторых твердых веществ от температуры

Согласно принципу Ле Шателье, в тех случаях, когда вещества растворяются с поглощением энергии (эндотермические процессы), повышение температуры увеличивает их растворимость (нитраты калия, свинца, сульфат меди(II) и др.). Это характерно для большинства твердых веществ (рис. 34). Если же вещества растворяются с выделением энергии (экзотермические процессы), то повышение температуры уменьшает их растворимость (некоторые соли лития, кальция, магния, алюминия, гашеная известь).

Растворение газов в воде — экзотермический процесс:

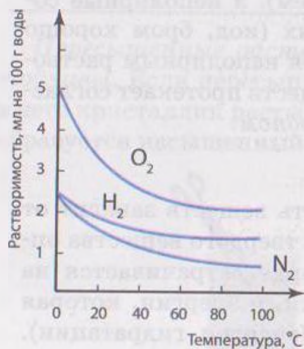
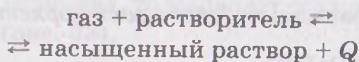


Рис. 35. Зависимость растворимости некоторых газов от температуры

Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается (рис. 35). 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 этом случае образуются двухслойные (гетерогенные) системы, как, например, система бензин — вода: верхний слой — насыщенный раствор воды в бензине, а нижний слой — насыщенный раствор бензина в воде. 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.



Задача. Массовая доля сульфата натрия в насыщенном растворе при температуре 40 °С равна 20,65%. Определите растворимость соли при данной температуре.

Дано:

$$w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20,65\%$$

Найти: $s^{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

Решение

1. Растворимость выражают массой вещества, которое можно растворить в 100 г воды при данной температуре с образованием насыщенного раствора:

$$s'(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \text{ г.}$$

Чтобы рассчитать растворимость, надо знать массы соли и воды.

2. Вычисляем массу соли в 100 г раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot w(\text{Na}_2\text{SO}_4);$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 100 \cdot 0,2065 = 20,65 \text{ (г)}.$$

3. Находим массу воды в 100 г раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{Na}_2\text{SO}_4);$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 20,65 = 79,35 \text{ (г)}.$$

4. Определяем растворимость сульфата натрия:

$$s^{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \text{ г};$$

$$s^{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{20,65}{79,35} \cdot 100 = 26 \text{ (г)}.$$

Ответ: $s^{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 26 \text{ г}.$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Объясните, почему:
 - для получения газированной воды используют баллоны, в которых давление углекислого газа значительно выше атмосферного;
 - для жизни рыб в аквариуме непригодна кипяченая вода.
- Как, имея только кристаллический сульфат натрия, экспериментально определить, в какой из трех пробирок находится раствор сульфата натрия:
 - насыщенный;
 - ненасыщенный;
 - пересыщенный?
- Вычислите массу хлорида калия, который можно растворить в 600 г воды при температуре 40 °С. Растворимость этой соли при данной температуре составляет 40,3 г.
- При выпаривании насыщенного при температуре 20 °С раствора хлорида натрия массой 200 г получили 52,8 г соли. Вычислите растворимость хлорида натрия при этой температуре.

§ 29

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА 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 (раств. в-ва) — отношение массы растворенного вещества m (раств. в-ва)

к общей массе раствора $m(p-ра)$. Это безразмерная величина, ее выражают в долях единицы или в процентах:

$$w(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{m(p-ра)} \quad (\text{в долях единицы});$$

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

Массу раствора можно выразить через его объем и плотность:

$$m(p-ра) = V(p-ра) \cdot \rho(p-ра);$$

$$w(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{V(p-ра) \cdot \rho(p-ра)};$$

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

Для количественного выражения состава растворов используют также молярную и моляльную концентрации.

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

$$c(\text{раств. в-ва}) = \frac{\nu(\text{раств. в-ва})}{V(p-ра)}.$$

$$\text{Так как } \nu(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{M(\text{раств. в-ва})}, \text{ то}$$

$$c(\text{раств. в-ва}) = \frac{m(\text{раств. в-ва})}{M(\text{раств. в-ва}) \cdot V(p-ра)}.$$

Единица молярной концентрации вещества — моль/л: $c(\text{HNO}_3) = 1$ моль/л; $c(\text{HNO}_3) = 0,5$ моль/л. Единицу молярной концентрации обозначают также буквой М, которую ставят после числа. Например, если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то раствор называют одномолярным (1 М), 0,1 моль — децимолярным (0,1 М), 0,01 моль — сантимольярным (0,01 М), 0,001 моль — миллимолярным (0,001 М).

Моляльная концентрация растворенного вещества $c_m(\text{раств. в-ва})$ — отношение количества растворенного вещества $\nu(\text{раств. в-ва})$ к массе растворителя $m(p-ля)$, выраженной в килограммах:

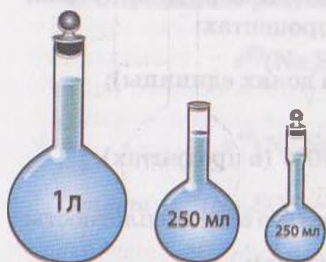


Рис. 36. Мерные колбы

$$c_m(\text{раств. в-ва}) = \frac{v(\text{раств. в-ва})}{m(\text{р-ля})}$$

Единица моляльной концентрации вещества — моль/кг.

Для приготовления растворов заданной молярной концентрации применяют мерные колбы (рис. 36). В верхней части мерной колбы (на горлышке) имеется метка, которая показывает, до какого уровня надо налить в колбу жидкость, чтобы колба была заполнена до требуемого объема.



Лабораторный опыт 4

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ЗАДАННОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Опыт выполняйте в следующей последовательности:

1. По формуле

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

вычислите массу соли (например, хлорида натрия), которая необходима для приготовления указанного учителем объема раствора заданной молярной концентрации.

2. Взвесьте навеску соли рассчитанной массы.

3. В горлышко мерной колбы (рис. 37) вставьте воронку и осторожно, не рассыпая, перенесите взятую навеску в воронку.

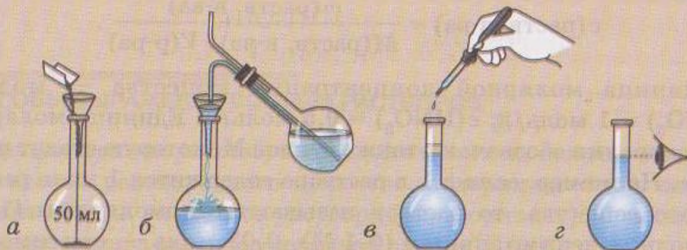


Рис. 37. Последовательность действий при приготовлении раствора заданной молярной концентрации:

а — перенести твердое вещество в мерную колбу;

б — остатки вещества смыть с воронки в колбу;

в — добавить воду до метки (последние порции — по каплям пипеткой);

г — проверить объем приготовленного раствора по нижнему краю мениска

4. Через воронку небольшими порциями налейте в колбу воду примерно до половины ее объема. Все кристаллы с воронки смойте в колбу. Закройте колбу пробкой и встряхните несколько раз до полного растворения соли.

5. Осторожно долейте в колбу воды до метки. *Нижний мениск* раствора должен касаться метки (рис. 38). Содержимое колбы снова перемешайте. Приготовленный раствор сдайте учителю.

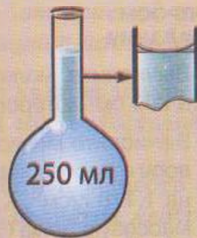


Рис. 38. Нижний мениск раствора должен касаться метки



Задача. Вычислите молярную концентрацию растворенного вещества в растворе с массовой долей гидроксида натрия 40%, плотность которого равна $1,43 \text{ г/см}^3$.

Дано:

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

$$\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$$

Найти: $c(\text{NaOH})$

Решение

1. Вычисляем массу гидроксида натрия в 1 л (1000 см^3) раствора с массовой долей NaOH 40%:

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

$$m(\text{NaOH}) = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,43 \text{ г/см}^3 \cdot 0,4 = 572 \text{ г.}$$

2. Определяем молярную концентрацию растворенного вещества:

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

$$c(\text{NaOH}) = \frac{572 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 14,3 \text{ моль/л.}$$

Задачу можно решить в одно действие:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{р-ра, см}^3) \cdot \rho(\text{р-ра}) \cdot w(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V(\text{р-ра, л})};$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{1000 \text{ см}^3 \cdot 1,43 \text{ г/см}^3 \cdot 0,4}{40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 14,3 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(\text{NaOH}) = 14,3 \text{ моль/л, или } 14,3 \text{ М.}$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Вычислите молярную концентрацию серной кислоты в растворе, в 200 см^3 которого содержится $6,5 \text{ г}$ кислоты.
2. Вычислите молярную концентрацию растворенного вещества в растворе с массовой долей хлорида кальция 20% . Плотность раствора равна $1,178 \text{ г/см}^3$. К 1 л этого раствора прибавили 2 л воды. Вычислите массовую долю ($\%$) соли в полученном растворе.
3. К раствору массой 100 г с массовой долей нитрата серебра 17% добавили 100 г $5,5 \text{ М}$ раствора хлороводорода ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$). Определите массовые доли и молярные концентрации соединений, содержащихся в растворе после протекания реакции, если плотность конечного раствора равна $1,02 \text{ г/см}^3$.
4. В 200 г воды содержится $1,32 \text{ г}$ этилового спирта. Вычислите молярную концентрацию растворенного вещества.
5. В 120 см^3 этилового спирта ($\rho = 0,785 \text{ г/см}^3$) растворили $9,98 \text{ г}$ хлорида ртути(II). Определите молярную концентрацию растворенного вещества.

§ 30

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

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

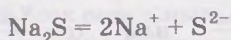
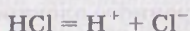
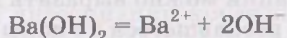
Электролиты — это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (обладают ионной проводимостью). Это соли, кислоты, основания. В электролитах имеются ионные или ковалентные сильнополярные связи.

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 его растворении или расплавлении.

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:

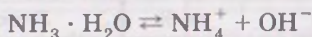
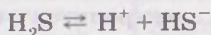


Такие вещества относят к *сильным электролитам*. В водном растворе сильного электролита находятся только его гидратированные ионы.

К сильным электролитам относят:

- ♦ почти все соли;
- ♦ многие неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HClO_3 , HClO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , HMnO_4 , HCl , HBr , HI ;
- ♦ гидроксиды щелочных, щелочно-земельных металлов и таллия(I).

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: HF , HClO , HClO_2 , HNO_2 , HCN , H_2S , HBrO , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2SO_3 и др.;
- ♦ некоторые нерастворимые гидроксиды металлов: Fe(OH)_3 , Zn(OH)_2 и др., а также гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Количественной характеристикой диссоциации слабых электролитов служит *степень диссоциации электролита* α — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита. Степень диссоциации выражают в долях единицы или процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации можно выразить и через отношение количества вещества, распавшегося на ионы ($v_{\text{дис}}$), к общему количеству вещества растворенного электролита ($v_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{общ}}} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации зависит от природы электролита (табл. 28) и растворителя, а также от концентрации. Так, при разбавлении раствора уксусной кислоты ее степень диссоциации увеличивается:

c , моль/л	1	0,1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
α , %	0,40	1,36	4,20	12,60	34,30

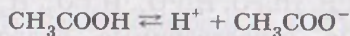
Степень диссоциации слабых электролитов, за исключением воды, практически не зависит от температуры. Степень диссоциации воды с повышением температуры возрастает.

Таблица 28

Степень электролитической диссоциации некоторых слабых электролитов в 0,1 М водных растворах

Электролит	α , %	Электролит	α , %
HF	7,0	H_2CO_3 ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,17
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH)	1,4	H_2S	0,07
CH_3COOH	1,36	H_2O	$2 \cdot 10^{-7}$

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



К установившемуся равновесию можно применить закон действующих масс и записать выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d$$

Константу равновесия, соответствующую диссоциации слабого электролита, называют константой диссоциации.

Константа диссоциации, как и степень диссоциации, служит количественной характеристикой процесса диссоциации слабого электролита. Значение константы диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. В отличие от степени диссоциации константа диссоциации *не зависит от концентрации электролита* в растворе, так как изменение концентрации одного из ионов в растворе вызывает изменение концентраций всех остальных, т. е. смещение ионного равновесия. Поэтому константа диссоциации более удобна для характеристики электролита.

По значению константы диссоциации можно судить о силе электролита (табл. 29). Чем больше константа диссоциации, тем легче электролит распадается на ионы, следовательно, тем он сильнее. Например, при температуре 25 °С

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$K_d(\text{HF}) = 7 \cdot 10^{-4}.$$

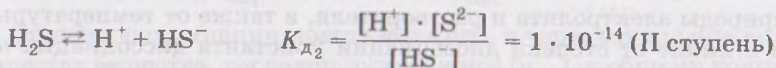
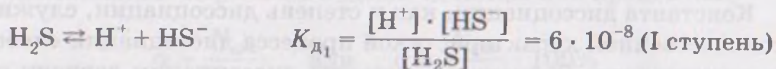
Следовательно, фтороводородная кислота — более сильный электролит, чем уксусная кислота.

Таблица 29

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при температуре 25 °С

Электролит	Константа диссоциации K_d	Электролит	Константа диссоциации K_d
HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
H_2SO_3	$2 \cdot 10^{-2}$ (I ступень) $6 \cdot 10^{-8}$ (II ступень)	HF	$7 \cdot 10^{-4}$
H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$ (I ступень) $1 \cdot 10^{-14}$ (II ступень)	HCN	$8 \cdot 10^{-10}$
H_3PO_4	$8 \cdot 10^{-3}$ (I ступень) $6 \cdot 10^{-8}$ (II ступень) $1 \cdot 10^{-12}$ (III ступень)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH)	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ (I ступень) $4,7 \cdot 10^{-11}$ (II ступень)	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, и каждая ступень характеризуется своим значением константы диссоциации. Так, сероводородная кислота имеет две ступени диссоциации, ее характеризуют два значения константы диссоциации:



Таким образом, константа диссоциации по первой ступени больше, чем по второй: $K_{\text{д}_1} > K_{\text{д}_2}$. Это обусловлено тем, что при диссоциации по первой ступени ион водорода отрывается от нейтральной молекулы кислоты, а следующий — от отрицательно заряженного кислотного остатка, что значительно труднее.

Аналогично протекает диссоциация и многокислотных оснований.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Обратимо диссоциируют все вещества набора:

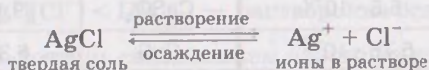
- | | |
|---|---|
| а) HNO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$; | в) H_2SO_4 , HClO_4 , H_2S ; |
| б) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , HF ; | г) H_2SiO_3 , MgCl_2 , HCl . |

Напишите уравнения их диссоциации.

- Определите количество вещества ионов, образующихся при диссоциации одного моля: а) азотной кислоты; б) хлорида натрия; в) хлорида алюминия; г) сульфата железа(III).
- При растворении в одном литре воды фтороводорода количеством вещества 2,5 моль на ионы распалось 0,03 моль. Определите степень диссоциации (в %) фтороводорода. Укажите, какой это электролит — сильный или слабый.
- Степень диссоциации хлорида кальция в растворе равна 100%, концентрация катионов — 2 моль/л. Рассчитайте концентрацию анионов.
- Напишите уравнения ступенчатой диссоциации и выражения констант диссоциации для следующих веществ: а) угольной кислоты; б) гидроксида цинка; в) ортофосфорной кислоты; г) гидроксида алюминия.
- Для нейтрализации раствора серной кислоты израсходовано 24,2 см³ 0,1 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массу серной кислоты в растворе.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Среди электролитов есть вещества, обладающие *малой растворимостью*. При растворении такого электролита, например соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы, следовательно, в его насыщенном растворе устанавливается равновесие между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие:



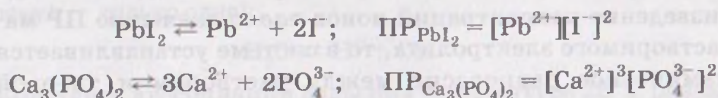
В состоянии равновесия в единицу времени в насыщенный раствор переходит столько же ионов, сколько их вновь возвращается в осадок. Это равновесие характеризуется величиной, которую называют *произведением растворимости*. Обозначают ее символом ПР с индексом, указывающим, к какому электролиту она относится. Например:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ — равновесные концентрации ионов серебра и хлора.

Таким образом, *в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре*.

В тех случаях, когда формульная единица электролита содержит два одинаковых иона или более, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости возводится в соответствующую степень. Например:



Произведения растворимости некоторых малорастворимых в воде соединений приведены в табл. 30.

**Произведения растворимости некоторых соединений
при температуре 25 °С**

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgBrO ₃	$5,5 \cdot 10^{-5}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-27}$

Значение произведения растворимости зависит от природы вещества и температуры и является количественной характеристикой растворимости вещества — чем больше значение ПР, тем больше растворимость. Так, согласно данным табл. 30, в ряду AgCl — AgBr — AgI растворимость при 25 °С уменьшается. В насыщенном при 25 °С растворе хлорида серебра одновременно находится $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($\sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}}$) ионов Ag⁺ и Cl⁻, а в растворе иодида серебра концентрации ионов Ag⁺ и I⁻ составляют всего $9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л ($\sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}}$).

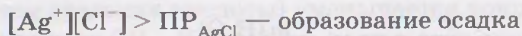


Сравнивать растворимость малорастворимых электролитов по значению ПР можно только при условии, что они *однотипны*. Например, можно сопоставить растворимость хлорида AgCl и иодида серебра AgI, но не хлорида AgCl и фосфата серебра Ag₃PO₄.

Значение произведения растворимости позволяет выяснить условия образования и растворения осадков. Когда произведение концентраций ионов *равно* значению ПР малорастворимого электролита, то в системе устанавливается динамическое равновесие между раствором и твердой фазой:

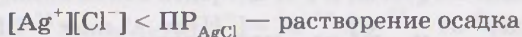
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} \text{ — система находится в равновесии}$$

Если же произведение концентраций ионов *больше* величины PP электролита, то труднорастворимый электролит выпадает в осадок:



Чтобы увеличить значение произведения концентраций ионов, можно прибавить избыток электролита, содержащего ионы Ag^+ (например, $AgNO_3$) или Cl^- (например, $NaCl$). Такой прием используют для наиболее полного осаждения ионов.

Растворение осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов в растворе становится *меньше* PP электролита:



Этого можно достичь связыванием одного из ионов электролита, находящегося в растворе, в какое-либо другое соединение.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните значения произведений растворимости двух солей:
 $PP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $PP_{CdS} = 3,6 \cdot 10^{-9}$. При растворении какой из указанных солей в растворе создается большая концентрация сульфид-ионов S^{2-} и во сколько раз?

- Т** 2. Наибольшая полнота осаждения ионов Ag^+ достигается добавлением электролита:

а) KCN ; б) $NaBrO_3$; в) KI ; г) KBr .

§ 32

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Молекулы воды диссоциируют незначительно (из 555 000 000 молекул — только одна):



Константа диссоциации воды при температуре $25^\circ C$ равна:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Ввиду малого значения константы диссоциации равновесная молярная концентрация молекул воды практически остается постоянной. Вычислим ее:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

Тогда уравнение для константы диссоциации воды можно записать, сгруппировав все постоянные величины в левой его части:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Это произведение для данной температуры постоянно. При 25 °С оно составляет:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Обозначим $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ как $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Величину $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называют *ионным произведением воды*. Оно показывает, что произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- в воде и водных растворах постоянно и при температуре 25 °С равно $1 \cdot 10^{-14}$ (округленное значение).

С повышением температуры значение ионного произведения воды возрастает, так как при этом увеличивается степень электролитической диссоциации воды и возрастает концентрация ионов H^+ и OH^- :

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	18	25	50	100
$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-14}$	0,110	0,292	0,570	1,008	5,474	59,0

Однако, как правило, расчет проводят для комнатной температуры и принимают $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Ионное произведение воды не зависит от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов. В кислотных растворах

больше концентрация ионов H^+ , в щелочных — OH^- . Но какова бы ни была среда раствора, ионное произведение воды остается постоянным. Поэтому при увеличении концентрации ионов H^+ (путем введения кислоты) уменьшается концентрация гидроксид-ионов OH^- . И наоборот, если к воде прибавить щелочь, то концентрация гидроксид-ионов повысится, а концентрация ионов H^+ понизится. Таким образом, концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.

Ионное произведение воды позволяет вычислить концентрацию гидроксид-ионов OH^- в любом водном растворе, если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот. Например: если $[OH^-] = 10^{-11}$ моль/л, то $[H^+] = 10^{-14}/10^{-11} = 10^{-3}$ (моль/л).

Различают три типа водных растворов:

- ◆ нейтральные: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л;
- ◆ кислотные: $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л;
- ◆ щелочные: $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

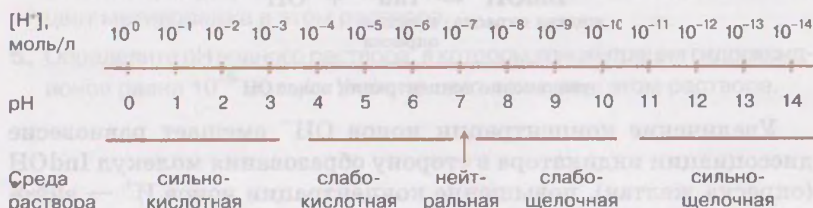
Для удобства среду раствора выражают через водородный показатель pH (схема 3).

Водородный показатель pH — это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Схема 3

Соотношение между концентрацией ионов H^+ и значением pH

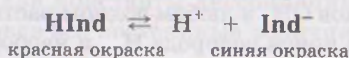


Качественно pH водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов.

Индикаторы — это вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов H^+ или OH^- в растворе.

По своей природе индикаторы являются слабыми кислотами (кислотный индикатор можно условно записать как $HInd$) или слабыми основаниями (основной индикатор $IndOH$). Молекулы индикатора и его ионы имеют различную окраску. Например, лакмус — кислотный индикатор $HInd$. В его растворе устанавливается равновесие:

увеличение концентрации ионов OH^-

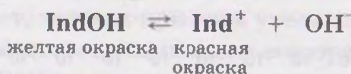


увеличение концентрации ионов H^+

Согласно принципу Ле Шателье увеличение концентрации ионов H^+ смещает равновесие диссоциации лакмуса в сторону образования недиссоциированных молекул $HInd$, поэтому в кислой среде лакмус приобретает красный цвет. Уменьшение концентрации ионов H^+ , что достигается введением ионов OH^- (образуется вода), смещает равновесие диссоциации индикатора в сторону образования ионов Ind^- , поэтому в щелочной среде лакмус приобретает синюю окраску. В нейтральной среде молекулы $HInd$ совместно с ионами Ind^- придают раствору фиолетовую окраску.

Метиловый оранжевый (метилоранж) — основной индикатор $IndOH$:

увеличение концентрации ионов H^+



увеличение концентрации ионов OH^-

Увеличение концентрации ионов OH^- смещает равновесие диссоциации индикатора в сторону образования молекул $IndOH$ (окраска желтая), повышение концентрации ионов H^+ — в сторону образования ионов Ind^+ (окраска красная).

Кроме указанных выше индикаторов применяют универсальный индикатор (смесь нескольких индикаторов), который можно использовать для определения рН растворов в интервале от 0 до 14.

Различные химические и биологические процессы в зависимости от среды раствора могут протекать с разными скоростями и в разных направлениях. В связи с этим определение pH растворов важно для сельского хозяйства, науки, техники, медицины.

Желудочный сок здорового человека имеет pH, равный 1,7; pH крови равен 7,4. Растения могут нормально произрастать лишь при значениях pH почвы, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида. Например, на почвах с водородным показателем 5,0–5,5 ростки ячменя гибнут, в то время как картофель именно в этом интервале значений pH дает особенно богатый урожай. Величину pH учитывают при проведении производственных процессов в пищевой промышленности (хлебопечение, пивоварение, виноделие и т. д.).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как при помощи одного реактива определить, в какой из трех пробирок находятся растворы хлороводорода, хлорида калия и гидроксида бария? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями диссоциации веществ.
2. Объясните, почему дождевая вода имеет слабокислотную среду.
3. Почвы с $\text{pH} < 6$ подвергают известкованию — вносят негашеную известь CaO . Составьте уравнение реакции, на которой основано известкование.
4. Вычислите концентрацию ионов водорода H^+ в водном растворе, если концентрация гидроксид-ионов OH^- равна 10^{-9} моль/л. Какова среда раствора?
5. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов OH^- в водном растворе, если концентрация ионов водорода H^+ равна 10^{-2} моль/л. Укажите цвет метилоранжа в этом растворе.
6. Определите pH водного раствора, в котором концентрация гидроксид-ионов равна 10^{-5} моль/л. Укажите цвет лакмуса в этом растворе.

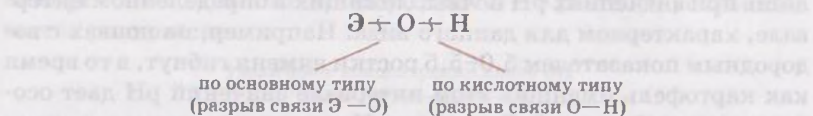
§ 33

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ

Рассмотрим зависимость кислотно-основных свойств гидроксидов от положения элементов, образующих данные вещества,

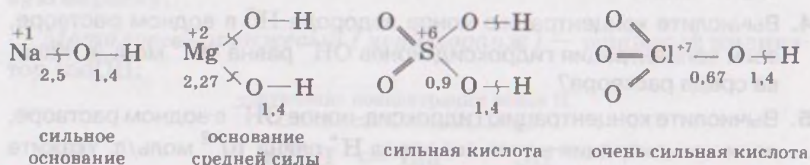
в Периодической системе химических элементов и типа химической связи в соединениях.

Характер электролитической диссоциации того или иного соединения определяется полярностью связей между атомами. Диссоциация гидроксидов ЭОН (где Э — элемент) может протекать по двум направлениям:



В периодах с увеличением зарядов ядер радиусы атомов (ионов) уменьшаются, а электроотрицательность атомов возрастает, степень окисления атомов в соединениях ЭОН возрастает от +1 до +7. В связи с этим полярность связи Э—О в периоде слева направо уменьшается (вид связи изменяется от ионной к ковалентной малополярной), следовательно, затрудняется диссоциация гидроксидов по основному типу.

В качестве примера рассмотрим изменение полярности связей Э—О и О—Н в гидроксидах элементов третьего периода. Для каждой связи укажем разность электроотрицательностей атомов. Понятно, что диссоциация будет происходить по месту более полярной связи:

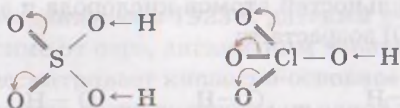


Полярность связи Э—О уменьшается.

Относительная полярность связи О—Н по сравнению со связью Э—О возрастает

В периоде с уменьшением полярности связи Э—О происходит увеличение полярности связи О—Н относительно связи Э—О, поэтому возрастает способность гидроксидов к диссоциации по кислотному типу.

Полярность связей Э—О и О—Н зависит от взаимного влияния атомов в молекуле. Поясним это на примере серной и хлорной кислот:



В молекуле серной кислоты два атома кислорода, связанные с атомом серы двойными связями, оттягивают на себя электроны связей. Это, в свою очередь, вызывает более сильное смещение электронов от атомов водорода в гидроксогруппах к атомам кислорода. В результате этого полярность связи O—H в молекуле H_2SO_4 увеличивается.

В молекуле хлорной кислоты три атома кислорода, связанные с атомом хлора двойными связями, оттягивают на себя электроны связей. Это вызывает еще большее смещение электронов от атома водорода к атому кислорода. В результате полярность связи O—H в молекуле HClO_4 увеличивается в еще большей степени, поэтому хлорная кислота сильнее серной.

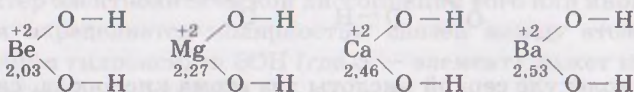
Состав любой кислородсодержащей кислоты можно выразить общей формулой $\text{ЭО}_m(\text{OH})_n$. Сила такой кислоты зависит от ее состава и возрастает с увеличением значения m . Если $m \geq 2$, то кислота сильная: H_2SO_4 ($\text{SO}_2(\text{OH})_2$), HClO_4 ($\text{ClO}_3(\text{OH})$); если $m < 2$, то кислота слабая: H_3PO_4 ($\text{PO}(\text{OH})_3$), HClO ($\text{Cl}(\text{OH})$). В ряду гидроксидов элементов данного периода значение m возрастает, что приводит к усилению их способности к диссоциации по кислотному типу.

Отметим еще одну закономерность изменения свойств гидроксидов. С увеличением степени окисления элемента в ряду его гидроксидов основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются, например:

$\overset{+2}{\text{Mn}}(\text{OH})_2$	$\overset{+3}{\text{Mn}}(\text{OH})_3$	$\overset{+4}{\text{Mn}}(\text{OH})_4$	$\overset{+6}{\text{H}_2\text{MnO}_4}$ ($\text{MnO}_2(\text{OH})_2$)	$\overset{+7}{\text{HMnO}_4}$ ($\text{MnO}_3(\text{OH})$)
основание средней силы	слабое основание	амфотерный гидроксид	сильная кислота	очень сильная кислота

Теперь рассмотрим закономерности изменения свойств гидроксидов элементов *главных подгрупп*. Сверху вниз в главных подгруппах радиусы атомов (ионов) увеличиваются, электроотрицательность элементов уменьшается, степень окисления атомов в соединениях ЭОН остается постоянной. Поэтому разность

электроотрицательностей атомов кислорода и элемента (полярность связи Э—О) возрастает:



В результате этого возрастает способность гидроксидов к диссоциации по основному типу.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведенные формулы гидроксидов расположите в порядке увеличения кислотных свойств веществ: H_2CO_3 , H_3BO_3 , HNO_3 , LiOH , $\text{Be}(\text{OH})_2$. Объясните причину изменения характера свойств гидроксидов.
2. Расположите формулы в порядке увеличения силы кислот: HClO_3 , HClO_2 , HClO_4 , HClO .
3. К 400 см^3 0,5 М раствора хлорида кальция прилили избыток раствора карбоната натрия. Вычислите массу образовавшегося осадка.

§ 34

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Теория электролитической диссоциации (разработана С. Аррениусом в 1887 г.) имеет ряд недостатков, основной из них — ограниченность ее применения. Эти представления применимы только к водным растворам и не охватывают всего многообразия кислотно-основных свойств веществ. Например, с позиций теории электролитической диссоциации аммиак NH_3 нельзя назвать основанием, поскольку в его составе нет гидроксид-ионов. В то же время известно, что аммиак вступает в реакцию с хлороводородом, образуя соль NH_4Cl , т. е. проявляет основные свойства.

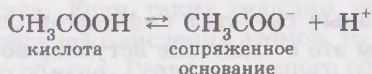
В XX в. было разработано несколько обобщающих теорий кислот и оснований, положения которых могут быть использованы при изучении реакций, протекающих в *неводных средах*, а также *без участия растворителя*. Важнейшей из них является про-

тонная теория, выдвинутая в 1923 г. датским ученым И. Брёнстедом и, независимо от него, английским ученым Т. Лоури*.

Эта теория рассматривает кислотно-основное взаимодействие как передачу протона (иона водорода) от одной частицы (кислоты) к другой (основанию).

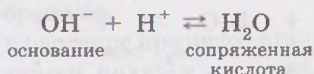
Кислота — это частица (молекула или ион), отдающая протон в ходе реакции, т. е. кислота — донор протона.

В результате отдачи протона кислота переходит в основание, сопряженное кислоте (сопряженное основание), например:



Основание — это частица (молекула или ион), принимающая протон в ходе реакции, т. е. основание — акцептор протона.

Вследствие присоединения протона основание переходит в кислоту, сопряженную основанию (сопряженную кислоту), например:

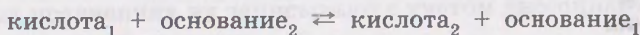


Сопряженные кислоты и основания называют *протолитами*, они образуют *протолитическую систему*:

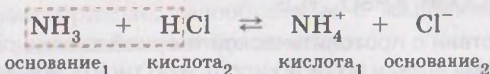


Протолитами могут быть молекулы, катионы и анионы, например HCl , NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- .

Реакцию между кислотой и основанием протонная теория представляет схемой:



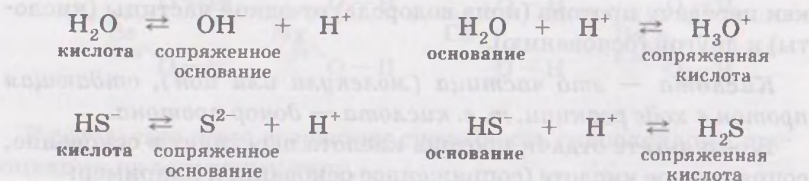
Протонная теория объясняет основные свойства аммиака (его молекулы присоединяют протоны):



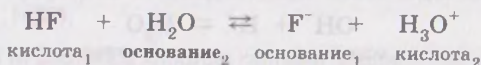
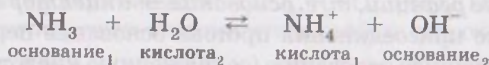
Таким образом, из кислоты и основания образовались новые сопряженные основание и кислота. Ион Cl^- — основание, сопряженное кислоте HCl , а ион NH_4^+ — кислота, сопряженная основанию NH_3 .

* Наиболее общей является электронная теория кислот и оснований Г. Льюиса. С ней вы познакомитесь в вузовском курсе химии.

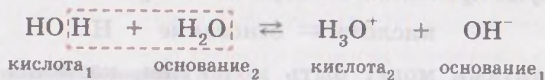
Амфолит — это частица (молекула или ион), которая может выступать в качестве как кислоты (донор протона), так и основания (акцептор протона):



Кисотно-основные свойства амфолитов определяются реагентом, с которым это соединение вступает во взаимодействие. Например, в среде аммиака вода выступает как кислота, а во фтороводороде — как основание:



При диссоциации одна молекула воды является кислотой (отщепляет протон), другая — основанием (присоединяет протон):



Протонная теория применима ко всем системам, в которых при соответствующих условиях возможен переход протонов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Рассмотрите как кислотно-основные взаимодействия диссоциацию в водных растворах следующих электролитов:
 HNO_3 , CH_3COOH , KHSO_4 , H_2S .
2. В соответствии с протолитической теорией кислые соли реагируют с молекулами воды и по типу кислот, и по типу оснований. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе, содержащем гидросульфид-ион? Какие свойства — кислотные или основные — проявляет гидросульфид-ион в каждом из этих процессов?
3. Железо массой 14 г сплавляли с 4,8 г серы. К полученной смеси веществ добавили избыток соляной кислоты. Какие газы при этом образуются? Определите объемы этих газов (н. у.).

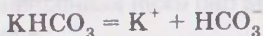


Растворы сильных электролитов содержат положительно и отрицательно заряженные ионы. В растворах слабых электролитов имеются как ионы, так и молекулы. Поэтому, согласно теории электролитической диссоциации, реакции в растворах электролитов протекают между ионами или ионами и молекулами, что определяется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

Реакции обмена в растворе принято записывать тремя уравнениями: *молекулярным, полным ионно-молекулярным и кратким ионно-молекулярным*. Напомним, что в ионно-молекулярных уравнениях в виде ионов записывают только:

- ♦ *сильные кислоты* (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HClO_3 , HClO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , HMnO_4 , HCl , HBr , HI);
- ♦ *сильные основания* (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов);
- ♦ *растворимые средние соли* (см. таблицу растворимости).

Почти все кислые соли растворимы. В ионно-молекулярных уравнениях их записывают с учетом диссоциации только по первой ступени:

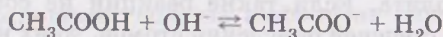
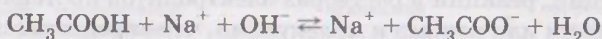
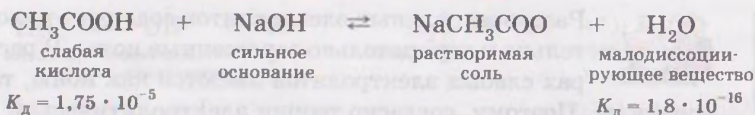


Малорастворимые, газообразные и малодиссоциирующие вещества записывают в виде молекул.

В некоторых реакциях слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав и продуктов реакции, и исходных веществ. Такие реакции протекают, как правило, не до конца, а до состояния равновесия. Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования *наименее диссоциированных или наименее растворимых соединений*.

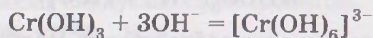
Например:

равновесие смещено в сторону образования воды



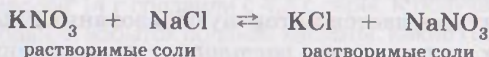
Направление рассматриваемой реакции зависит от того, какое из двух веществ — вода или уксусная кислота — в большей степени связывает ионы H^+ . Для воды $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$, а для уксусной кислоты $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, ионы водорода прочнее связываются в молекулах воды, чем в молекулах уксусной кислоты, поэтому химическое равновесие данной реакции сильно смещено вправо, т. е. в сторону образования воды. В уравнениях таких реакций вместо знака обратимости (\rightleftharpoons), как правило, ставят знак равенства.

Химическое равновесие подобных реакций может смещаться в сторону образования малодиссоциирующих комплексных ионов. Например, вам известно, что нерастворимый в воде гидроксид хрома(III) легко растворяется в избытке щелочи с образованием анионного комплекса $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



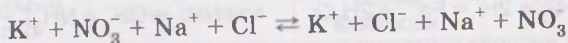
Если исходными веществами являются сильные электролиты и при их смешивании не образуются малодиссоциирующие, нерастворимые и газообразные вещества, то *такие реакции не протекают в растворе*.

Например:



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

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 записывают.*

Итак, реакции ионного обмена протекают в направлении наиболее прочного связывания ионов.



Лабораторный опыт 5

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРЕ

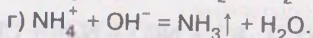
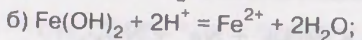
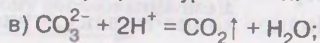
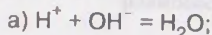
Пронумеруйте четыре пробирки. В первую пробирку налейте раствор карбоната натрия и хлороводородную кислоту, во вторую — растворы хлорида железа(III) и гидроксида натрия, в третью — растворы ацетата натрия и серной кислоты, в четвертую — растворы хлорида калия и сульфата натрия.

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

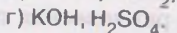
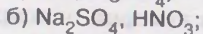
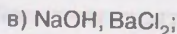
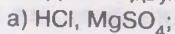
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, какие из приведенных ниже пар веществ могут вступать в реакцию в водной среде:
 - а) карбонат калия и гидроксид бария;
 - б) гидроксид цинка и гидроксид натрия;
 - в) карбонат кальция и соляная кислота;
 - г) метасиликат калия и серная кислота;
 - д) метасиликат калия и нитрат натрия;
 - е) нитрат меди(II) и сульфат алюминия;
 - ж) сероводородная кислота и гидроксид калия.Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном видах. Объясните, почему они протекают.

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



3. Укажите вещество, которое может реагировать в водном растворе с каждым из двух веществ:

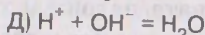
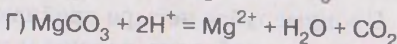
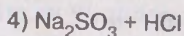
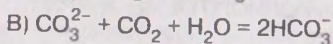
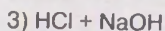
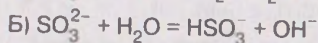
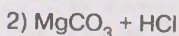
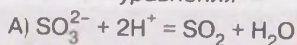
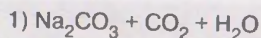


Напишите полные и краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

4. Установите соответствие между реагентами и краткими ионно-молекулярными уравнениями реакций:

Реагенты

Краткие ионно-молекулярные уравнения



5. Газ, выделившийся при обжиге 10,2 г природного известняка, содержащего 2% некарбонатных примесей, поглощен 33,3 см³ раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида натрия 20%. Определите, какая образовалась соль и какова ее масса.

§ 36

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 — сульфата натрия Na_2SO_4 , во второй — карбоната натрия Na_2CO_3 , в третьей — сульфата цинка ZnSO_4 . Полученные результаты внесем в табл. 31.

Таблица 31

Реакция среды растворов некоторых солей

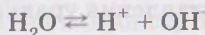
Испытуемый раствор	Цвет лакмуса	Среда раствора	pH раствора
H ₂ O (дист.)	Фиолетовый	Нейтральная	pH = 7
Na ₂ SO ₄	Фиолетовый	Нейтральная	pH = 7
Na ₂ CO ₃	Синий	Щелочная	pH > 7
ZnSO ₄	Красный	Кислотная	pH < 7

Из опыта следует:

1. В растворе Na₂SO₄ не появляется избыток ионов H⁺ или OH⁻.
2. В растворе Na₂CO₃ появляется избыток ионов OH⁻.
3. В растворе ZnSO₄ появляется избыток ионов H⁺.

Как объяснить появление в растворах некоторых солей избытка ионов H⁺ или OH⁻?

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



По-видимому, при растворении многих солей в воде происходит связывание одного из ионов, образовавшихся при диссоциации воды (H⁺ или 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»)*.

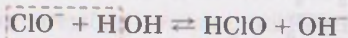
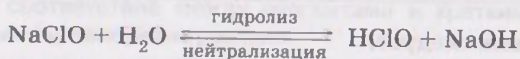
Процесс гидролиза может быть *обратимым* и *необратимым*. Обратимым является гидролиз большинства солей.

Соль можно рассматривать как продукт нейтрализации основания кислотой. В зависимости от силы исходного основания и исходной кислоты соли можно разделить на четыре типа — соли, образованные:

* Понятие «гидролиз» охватывает большой круг явлений, распространенных в природе и имеющих большое практическое значение. На данном этапе вы познакомитесь лишь с гидролизом солей и бинарных соединений.

- ♦ 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 гидролиза и реакции 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 формулу иона 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. Написать на основании краткого ионно-молекулярного уравнения молекулярное уравнение: исходные вещества известны (соль, вода); продукты гидролиза состоят из образовавшихся ионов и тех ионов соли, которые не участвуют в процессе гидролиза.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты

Гидролиз такого типа называют *гидролизом по аниону*.

Соли слабых одноосновных кислот

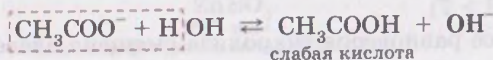
Рассмотрим в качестве примера гидролиз ацетата натрия.

1. Определяем состав соли:



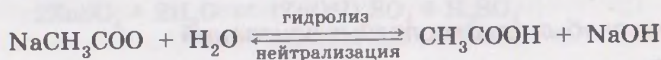
катион сильного анион слабой
основания NaOH кислоты CH₃COOH

2. Записываем уравнение взаимодействия аниона слабой кислоты CH₃COO⁻ с одной молекулой воды (формулу воды в кратком ионно-молекулярном уравнении удобнее писать как HON):



Из краткого ионно-молекулярного уравнения гидролиза следует, что анионы CH₃COO⁻ связывают ионы H⁺ из воды, образуя слабую кислоту. В растворе появляется избыток гидроксид-ионов, которые придадут раствору соли щелочную среду (pH > 7).

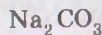
3. На основании краткого ионно-молекулярного уравнения записываем молекулярное. Формулы исходных веществ — NaCH₃COO и H₂O. Одним из продуктов гидролиза соли является кислота CH₃COOH, а другим — щелочь NaOH, которая образуется в результате связывания гидроксид-ионов с ионами натрия:



Продукты гидролиза ацетата натрия — уксусная кислота и гидроксид натрия — взаимодействуют между собой, поэтому гидролиз — обратимый процесс.

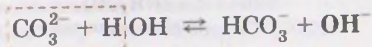
Соли слабых многоосновных кислот

Если в состав соли входит анион слабой многоосновной кислоты (PO₄³⁻, SO₃²⁻, S²⁻ и т. п.), то гидролиз сопровождается образованием кислой соли (точнее, аниона, содержащего водород). Например, рассмотрим гидролиз карбоната натрия:



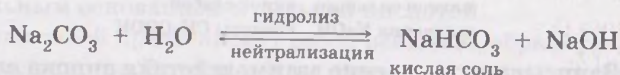
катион сильного анион слабой
основания NaOH кислоты H₂CO₃

Анион слабой кислоты CO₃²⁻ взаимодействует с одной молекулой воды, превращаясь в анион HCO₃⁻:



В растворе накапливаются гидроксид-ионы, и он становится щелочным ($\text{pH} > 7$).

Составляем молекулярное уравнение:



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

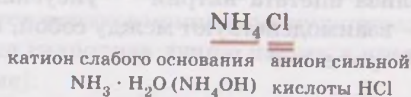
Химическое равновесие гидролиза смещено влево, в сторону образования наиболее слабого электролита — воды. Смещению равновесия в сторону реакции нейтрализации способствует также взаимодействие накапливающихся гидроксид-ионов OH^- с образующейся кислотой (в нашем примере CH_3COOH) или анионом (в нашем примере HCO_3^-).

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты

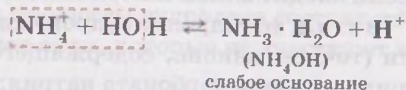
Гидролиз такого типа называют *гидролизом по катиону*.

Соли слабых однокислотных оснований

Рассмотрим гидролиз хлорида аммония:

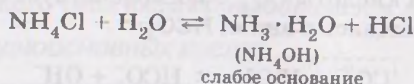


Записываем краткое ионно-молекулярное уравнение:



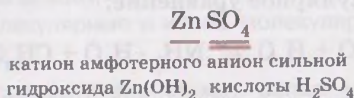
Из уравнения следует: ионы NH_4^+ связывают гидроксид-ионы из воды, образуя слабое основание. В растворе накапливаются ионы водорода, и он становится кислотным ($\text{pH} < 7$).

Составляем молекулярное уравнение:

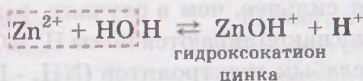


Соли слабых многокислотных оснований или амфотерных гидроксидов

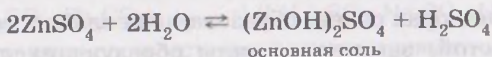
Если в состав соли входит катион слабого многокислотного основания (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и т. п.) или катион амфотерного гидроксида (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и т. п.), то гидролиз сопровождается образованием основной соли (точнее, гидроксокатиона). В качестве примера рассмотрим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



Записываем краткое ионно-молекулярное уравнение:



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

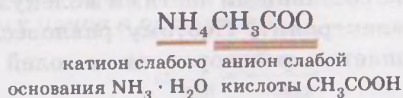


Итак: соли, образованные слабым основанием или амфотерным гидроксидом и сильной кислотой, гидролизуются по катиону и их растворы имеют кислотную среду ($\text{pH} < 7$).

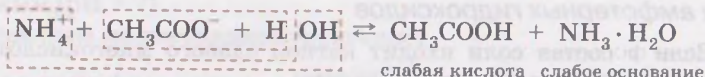
Химическое равновесие гидролиза смещено влево, в сторону образования наиболее слабого электролита — воды. Смещению равновесия влево способствует также взаимодействие накапливающихся ионов водорода H^+ с образующимся основанием ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или с гидроксокатионом (ZnOH^+).

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты

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

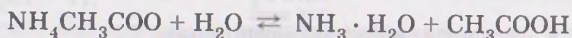


Записываем краткое ионно-молекулярное уравнение:



Ионы NH_4^+ связывают гидроксид-ионы из воды, образуя слабое основание, а ионы CH_3COO^- связывают ионы водорода, образуя слабую кислоту.

Составляем молекулярное уравнение:



Равновесие гидролиза также 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 H^+ и OH^- , они связываются в молекулы слабых электролитов ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CH_3COOH), что усиливает гидролиз и по катиону, и по аниону. Сравните: в 0,1 М растворах хлорид аммония NH_4Cl и ацетат натрия NaCH_3COO гидролизваны лишь на 0,007%, а ацетат аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ — на 0,5%.

Среда в растворах солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, зависит от силы образующихся кислоты и основания и может быть нейтральной, слабокислотной или слабощелочной. В данном случае среда раствора слабощелочная, так как

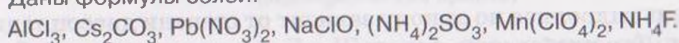
$$K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6,3 \cdot 10^{-5} > K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

В этом можно убедиться на опыте. Если в пробирку налить раствор ацетата аммония и 3–4 капли фенолфталеина, то можно увидеть лишь слабое изменение окраски индикатора.

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты

Эти соли (например, BaCl_2 , Na_2SO_4 , KNO_3 и т. д.) гидролизу не подвергаются, так как в их составе нет ионов, способных взаимодействовать с составными частями молекул воды и образовывать слабый электролит. Поэтому равновесие диссоциации воды не нарушается, растворы таких солей имеют нейтральную среду.

1. Даны формулы солей:



Укажите, какие из них подвергаются гидролизу:

- а) только по катиону;
- б) только по аниону;
- в) по катиону и аниону.

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей.

2. Установите соответствие между солью и средой ее водного раствора.

Соль	Среда раствора
1) Хлорид хрома(III)	А) Нейтральная
2) Сульфат аммония	Б) Щелочная
3) Нитрит калия	В) Кислотная
4) Нитрат натрия	

Т 3. Лакмусом можно различить растворы всех солей набора:

- а) $\text{CrCl}_3, \text{CaCl}_2, \text{NaClO}$; в) $\text{KClO}_4, \text{KNO}_3, \text{K}_3\text{PO}_4$;
- б) $\text{K}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Rb}_2\text{CO}_3$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$.

Ответ подтвердите соответствующими уравнениями гидролиза солей.

4. Рассчитайте, в каких массовых соотношениях следует смешать 15%-ные растворы карбоната калия и соляной кислоты для получения нейтрального раствора хлорида калия. Вычислите массовую долю соли в таком растворе.

§ 37

СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА. ГИДРОЛИЗ В СВЕТЕ ПРОТОННОЙ ТЕОРИИ

СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Количественно гидролиз соли характеризуют степенью гидролиза $\alpha_{\text{гидр}}$.

Степень гидролиза — отношение количества вещества гидролизованых ионов соли $\nu_{\text{гидр}}$ к общему количеству вещества подобных ионов в растворе $\nu_{\text{общ}}$:

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

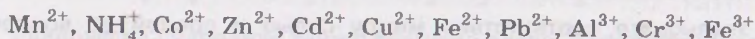
Эта величина выражается в долях единицы или процентах. Она зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры.

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



Сила кислот ослабевает, гидролиз средних солей по аниону усиливается

Степень гидролиза катионов зависит от их природы:



Гидролиз по катиону усиливается

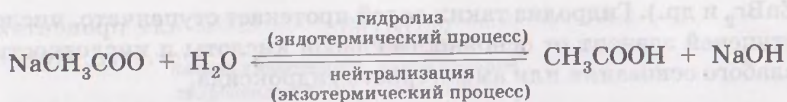
Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в растворе ацетата натрия NaCH_3COO концентрацией 0,1 моль/л при температуре 25 °С она составляет $1 \cdot 10^{-4}$, т. е. гидролизован лишь один из 10 000 ионов. Низкая степень гидролиза связана с тем, что из всех участвующих в реакции веществ вода является 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

Поскольку гидролиз — обратимый процесс, то 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 солей, имеющие кислотную среду, или щелочи в растворы солей со щелочной средой приводит к понижению степени гидролиза, т. е. к смещению равновесия влево.

Известно, что все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты (экзотермический процесс), следовательно, гидролиз — процесс, обратный реакции нейтрализации, — сопровождается поглощением теплоты (эндотермический процесс):



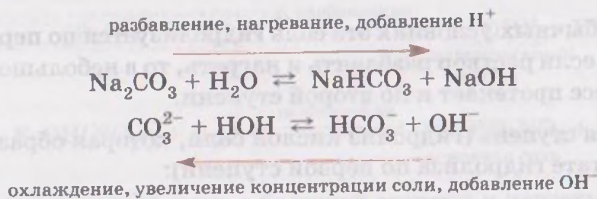
Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие вправо, т. е. степень гидролиза увеличивается. Например, степень гидролиза хлорида хрома(III) в растворе концентрацией 0,01 моль/л при температуре 25, 50 и 100 °C составляет соответственно 9,4; 17 и 40%.

Итак, для *усиления гидролиза соли* необходимо:

- ◆ раствор разбавить и нагреть;
- ◆ связать один из продуктов гидролиза (ионы H^+ или OH^-) добавлением к раствору щелочи, кислоты или другой гидролизующейся соли*.

Для *ослабления гидролиза* необходимо:

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



СТУПЕНЧАТЫЙ ГИДРОЛИЗ

В обычных условиях гидролиз солей протекает так, как это было описано в § 36. При сильном разбавлении и нагревании может в небольшой степени протекать гидролиз образовавшейся кислой соли (аниона, содержащего водород) или основной соли (гидроксокатиона). Очевидно, что это возможно для солей, которые образованы слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями (K_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Li_3PO_4 , K_2S и др.), а также слабыми многокислотными основаниями или амфотерными гидроксидами и сильными кислотами (MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,

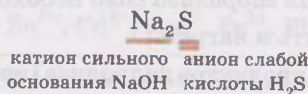
* Вместо кислоты можно добавить соль, гидролизующуюся по катиону, например NH_4Cl , вместо щелочи — соль, гидролизующуюся по аниону, например K_2S .

ZnBr₂ и др.). Гидролиз таких солей протекает ступенчато, число ступеней зависит от основности слабой кислоты и кислотности слабого основания или амфотерного гидроксида.

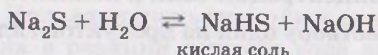
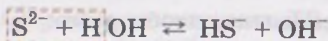
Соли, образованные слабыми

многоосновными кислотами и сильными основаниями

Гидролиз многозарядного аниона обусловлен ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот. Например, гидролиз сульфида натрия Na₂S протекает по двум ступеням, так как эта соль образована двухосновной кислотой:

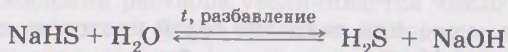
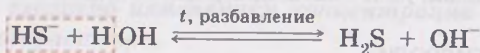


Первая ступень:



При обычных условиях эта соль гидролизуеться по первой ступени, но если раствор разбавить и нагреть, то в небольшой степени процесс протекает и по второй ступени.

Вторая ступень (гидролиз кислой соли, которая образовалась в результате гидролиза по первой ступени):

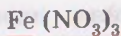


Продукты гидролиза этой соли по второй ступени — сероводородная кислота и гидроксид натрия. В результате протекания гидролиза по второй ступени раствор сульфида натрия приобретает более щелочной характер, потому что в растворе увеличивается концентрация гидроксид-ионов.

Соли, образованные слабыми

многокислотными основаниями и сильными кислотами

Данный случай гидролиза рассмотрим на примере нитрата железа(III):

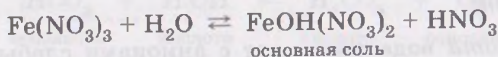
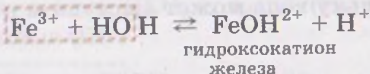


катион амфотерного
гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$

анион сильной
кислоты HNO_3

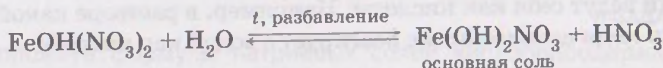
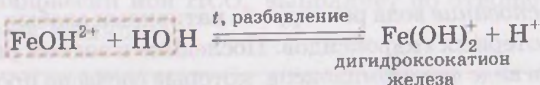
Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — трехкислотный, поэтому гидролиз нитрата железа(III) протекает по трем ступеням.

Первая ступень:



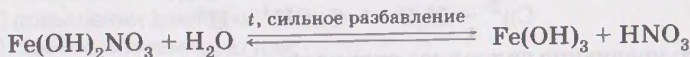
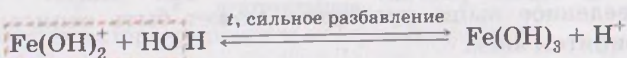
Гидролиз преимущественно протекает по первой ступени с образованием основной соли $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ и азотной кислоты. Разбавление раствора и нагревание усиливают гидролиз, т. е. в незначительной степени протекает гидролиз по второй ступени.

Вторая ступень (гидролиз основной соли, которая образовалась в результате гидролиза по первой ступени):



Если раствор разбавить в большей степени и нагреть до более высокой температуры, то возможно протекание гидролиза по третьей ступени.

Третья ступень (гидролиз основной соли, которая образовалась в результате гидролиза по второй ступени):



Продукты гидролиза нитрата железа(III) по третьей ступени — гидроксид железа(III) и азотная кислота. В результате протекания гидролиза по второй и третьей ступеням среда раствора нитрата железа(III) становится более кислотной, так как в растворе увеличивается концентрация ионов водорода.



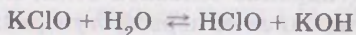
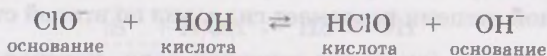
В обычных условиях гидролиз протекает по первой ступени.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ В СВЕТЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ПРОТОННОЙ ТЕОРИИ

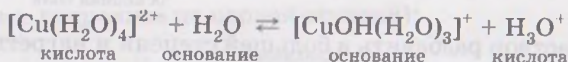
Протонная теория кислот и оснований рассматривает гидролиз солей как кислотно-основное взаимодействие ионов соли и воды, поскольку вода может выступать в роли и кислоты, и основания.

Средние соли

Как кислота вода реагирует с анионами слабых кислот (протон переходит от молекулы воды к данному иону). Так, в растворе гипохлорита натрия протон переходит от молекулы воды к гипохлорит-иону:

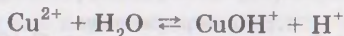


Как основание вода реагирует с катионами слабых оснований или амфотерных гидроксидов. Последние в водном растворе находятся в виде аквакомплексов, которые согласно протонной теории ведут себя как кислоты. Например, в растворе какой-либо соли меди аквакомплекс реагирует с водой как кислота:



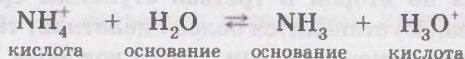
Следовательно, с точки зрения протонной теории кислотный характер свойств растворов таких солей объясняется отщеплением протона от молекулы воды, входящей в состав комплексного иона.

Приведенное выше уравнение может быть записано в общепринятом виде:



Это уравнение гидролиза отличается от предыдущего на некоторое число молекул воды, которые можно не записывать.

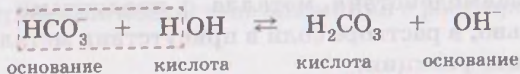
В растворах солей аммония роль кислоты выполняет ион NH_4^+ :



Кислые соли

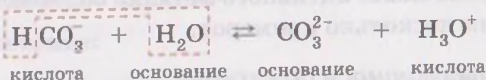
Согласно протонной теории эти соли обладают амфотерными свойствами (являются амфолитами). Они могут выступать как в роли кислот, так и в роли оснований. Например, в растворе гидрокарбоната натрия одновременно протекают два процесса: гидролиз и диссоциация.

Взаимодействие иона HCO_3^- с водой (гидролиз) приводит к накоплению ионов OH^- .



Ион HCO_3^- выполняет по отношению к воде функцию основания.

В результате диссоциации иона HCO_3^- образуются ионы $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$:

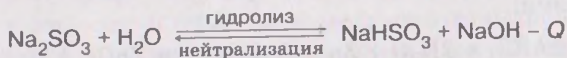


В этом равновесии ион HCO_3^- выполняет по отношению к воде кислотную функцию.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расположите формулы натриевых солей кислородсодержащих кислот хлора (HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4) в порядке увеличения pH 0,01 М растворов.
2. Расположите формулы нитратов аммония, цинка, железа(II) и железа(III) в порядке понижения pH 0,01 М растворов.

Т 3. Равновесие гидролиза в растворе сульфита натрия



сместится в сторону процесса нейтрализации при:

- а) добавлении воды;
 - б) повышении давления;
 - в) понижении температуры;
 - г) уменьшении концентрации щелочи.
4. Рассмотрите как кислотно-основные взаимодействия гидролиз солей, формулы которых KCN , NH_4NO_3 , NaHS , K_2CO_3 , K_2HPO_4 , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Укажите, какие равновесия устанавливаются в водных растворах данных солей, какие из них являются амфолитами.

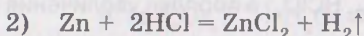
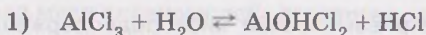
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ
ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ**

Поскольку в результате гидролиза растворы солей могут иметь кислотную или щелочную среду, то при взаимодействии металла с водным раствором соли возможно не только вытеснение менее активного металла, но и выделение водорода в результате взаимодействия металла с продуктами гидролиза. Следовательно, в растворе соли в присутствии металла возможны следующие реакции:

- 1) гидролиз соли;
 - 2) взаимодействие металла с продуктом гидролиза — кислотой или щелочью;
 - 3) вытеснение менее активного металла более активным.
- Рассмотрим несколько примеров.

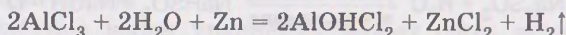
Соли, гидролизующиеся по катиону

Если металл расположен в электрохимическом ряду напряжений до водорода и он *менее активен*, чем металл соли (например, цинк в растворе хлорида алюминия), то в растворе протекают следующие реакции:

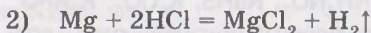
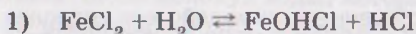


Третья реакция не протекает.

Умножив первое уравнение на два и сложив со вторым, получим суммарное уравнение реакции цинка с раствором хлорида алюминия:



Если металл расположен в ряду напряжений до водорода и он *более активен*, чем металл соли (например, магний в растворе хлорида железа(II)), то в растворе протекают следующие реакции:

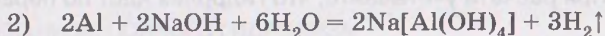
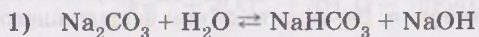


Общее уравнение:



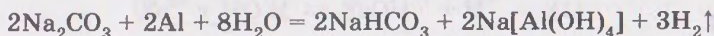
Соли, гидролизующиеся по аниону

Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода и образующие амфотерные оксиды и гидроксиды (Zn, Be, Al и т. д.), реагируют с растворами солей, которые гидролизованы по аниону. Рассмотрим взаимодействие алюминия с раствором карбоната натрия:



Третья реакция не протекает.

Общее уравнение:



Лабораторный опыт 6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ СОЛЕЙ

Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора соли алюминия. Испытайте среду раствора индикатором. Составьте краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза этой соли. Затем в раствор внесите порошок цинка и подогрейте. Что наблюдаете? Составьте уравнения взаимодействия цинка с продуктом гидролиза и общее уравнение реакции цинка с раствором соли алюминия.

Во вторую пробирку налейте 2–3 см³ свежеприготовленного раствора карбоната натрия. Испытайте среду раствора индикатором. Составьте краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза этой соли. Затем в раствор внесите порошок алюминия или цинка и подогрейте. Что наблюдаете? Составьте уравнение взаимодействия алюминия или цинка с продуктом гидролиза и общее уравнение реакции алюминия или цинка с раствором карбоната натрия.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Порошок магния внесли в раствор сульфата меди(II). Составьте уравнения протекающих реакций.
2. Порошок цинка внесли в раствор ацетата натрия. Составьте уравнения протекающих реакций.
3. В раствор, содержащий 2 моль фосфата натрия, поместили избыток алюминия. Вычислите объем выделившегося газа (н. у.). При расчете учитывайте, что гидролиз идет по первой ступени.
4. В раствор массой 801 г с массовой долей хлорида алюминия 20% поместили избыток алюминия. Вычислите объем выделившегося газа (н. у.). При расчете учитывайте, что гидролиз идет по первой ступени.

§ 39

НЕОБРАТИМЫЙ ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ И БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

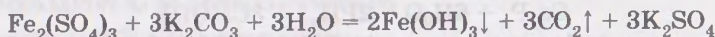
НЕОБРАТИМЫЙ (ПОЛНЫЙ) ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Соли, которые образованы катионом слабого нерастворимого основания или амфотерного гидроксида ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) и анионом слабой неустойчивой, летучей или нерастворимой кислоты (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3), в растворе подвергаются полному гидролизу. Они разлагаются водой с образованием гидроксида металла или основной соли и летучей или нерастворимой кислоты. *На этот факт указывает черточка или буквы «Гд» и «Нг» в таблице растворимости.*

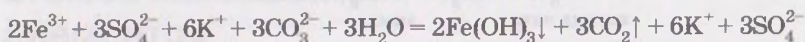
Проведем следующий опыт. Нальем в пробирку раствор сульфата железа(III) и прильем к нему такой же объем раствора карбоната калия. В пробирке выпадает бурый осадок, выделяется газ без цвета и запаха, вызывающий помутнение известковой воды. В результате протекания реакции обмена между этими солями должны образоваться две новые соли: сульфат калия и карбонат железа(III), но одна из образовавшихся солей — карбонат железа(III) — в растворе разлагается водой (см. таблицу растворимости), т. е. подвергается полному гидролизу с образованием

осадка гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выделением углекислого газа CO_2 .

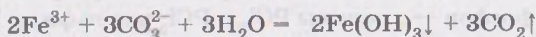
Молекулярное уравнение реакции:



Полное ионно-молекулярное уравнение:

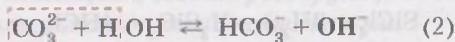


Краткое ионно-молекулярное уравнение:

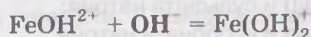
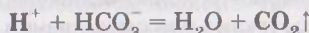


МЕХАНИЗМ ПОЛНОГО ГИДРОЛИЗА

Сульфат железа(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и карбонат калия K_2CO_3 в растворе подвергаются гидролизу:



При сливании растворов этих солей ионы H^+ взаимодействуют с ионами HCO_3^- , а ионы OH^- — с ионами FeOH^{2+} :



Кроме того, ионы H^+ и OH^- реагируют между собой:

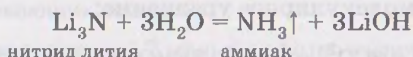
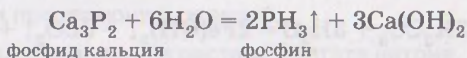


В результате связывания ионов H^+ и OH^- и удаления из сферы реакции газа CO_2 и осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равновесия процессов (1) и (2) смещаются вправо. Происходит взаимное усиление гидролиза соли слабого основания и соли слабой кислоты, поэтому протекает полный гидролиз.

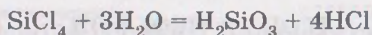
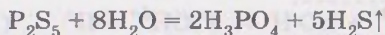
НЕОБРАТИМЫЙ (ПОЛНЫЙ) ГИДРОЛИЗ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие бинарные соединения металлов не являются солями — нитриды, силициды, карбиды, фосфиды. Некоторые из них, по-

добно солям слабых бескислородных кислот, необратимо гидролизуются водой, образуя летучее водородное соединение неметалла и гидроксид металла:



Бинарные соединения образуют и неметаллы. Так, из курса химии 9 класса вам известно, что кремний образует галогениды SiCl_4 , SiF_4 , фосфор — хлориды PCl_3 и PCl_5 и сульфиды P_2S_3 и P_2S_5 и т. д. Многие бинарные соединения неметаллов не могут существовать в водном растворе вследствие протекания полного гидролиза. При этом менее электроотрицательный атом бинарного соединения образует кислородсодержащую кислоту, а более электроотрицательный — бескислородную кислоту:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном видах уравнения реакций, которые протекают при смешивании водных растворов:
 - а) сульфата хрома(III) и сульфита натрия;
 - б) хлорида алюминия и карбоната натрия;
 - в) гексагидроксохромата(III) калия и хлорида алюминия.
2. В шесть пробирок с водой внесены соединения, формулы которых BaCO_3 , K_3P , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , Cr_2S_3 . Укажите, в каких пробирках:
 - а) образуется прозрачный раствор;
 - б) выпадает осадок;
 - в) выделяется газ.Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите среду раствора в каждой из пробирок.
3. К раствору, содержащему 64 г хлорида алюминия, прилили раствор, содержащий 66 г сульфида калия. Какой осадок образуется? Определите его массу.

Реакции с изменением степеней окисления атомов химических элементов

§ 40

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

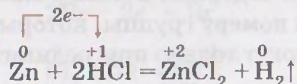
ПОНЯТИЕ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ



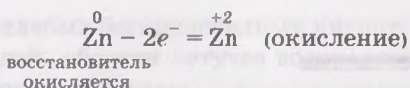
Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов всех или некоторых элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют окислительно-восстановительными.

Вы знаете, что к окислительно-восстановительным относят большинство химических реакций, в частности фотосинтез, дыхание, обмен веществ и другие биологические процессы. Горение топлива, ржавление железа, побурение яблока на срезе — примеры окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода воздуха. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе промышленного получения металлов и неметаллов, кислот и щелочей, многих других веществ.

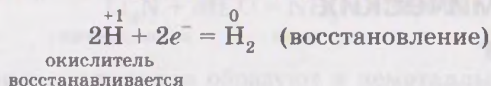
Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются *перераспределением* электронной плотности атомов и, как следствие, изменением степеней окисления. Для упрощения на практике принято говорить о присоединении или отдаче электронов, например:



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.

ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

Восстановителями могут быть и простые, и сложные вещества. Из простых веществ в качестве *только восстановителей* выступают *металлы*.

Из сложных веществ восстановителями являются соединения, которые содержат атомы в *минимальной* степени окисления (аммиак $\overset{-3}{\text{NH}_3}$, сероводород $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$, бромоводород $\overset{-1}{\text{HBr}}$ и т. д.). На внешнем энергетическом уровне данных атомов восемь электронов, поэтому они способны лишь отдавать их.

Восстановителем является и *катод при электролизе*.

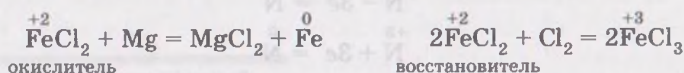
Из простых веществ *только окислителями* являются *фтор* и *кислород*, так как их атомы обладают наибольшей электроотрицательностью, поэтому способны только принимать электроны. (Кислород только в соединении $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}_2}$ проявляет положительную степень окисления.)

Из сложных веществ только окислительные свойства проявляют те, которые содержат атомы в *максимальной* степени окисления, равной номеру группы, которые отдали все валентные электроны и могут только присоединять их. К таковым относятся азотная кислота $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$, перманганат калия $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, дихромат калия $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, оксид свинца(IV) $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$, ион $\overset{+1}{\text{H}^+}$, т. е. практически все кислоты.

Окислителем является и *анод при электролизе*.

Окислительно-восстановительную двойственность проявляют вещества, которые содержат атомы в промежуточной степени окисления, так как они могут как принимать, так и отдавать электроны. С сильными восстановителями эти вещества проявляют свойства окислителя, а с сильными окислителями — свойства восстановителя. К ним относятся все неметаллы (исключение — фтор и кислород), оксиды $\overset{+4}{\text{MnO}}_2$, $\overset{+4}{\text{SO}}_2$, $\overset{+4}{\text{NO}}_2$, азотистая кислота $\overset{+3}{\text{HNO}}_2$, пероксид водорода $\overset{-1}{\text{H}}_2\text{O}_2$ и др.

Если металлы проявляют переменные степени окисления, то в промежуточной степени окисления ($\overset{+2}{\text{Fe}}$, $\overset{+2}{\text{Cr}}$, $\overset{+1}{\text{Cu}}$, $\overset{+2}{\text{Sn}}$ и др.) их ионы проявляют окислительно-восстановительную двойственность, например:



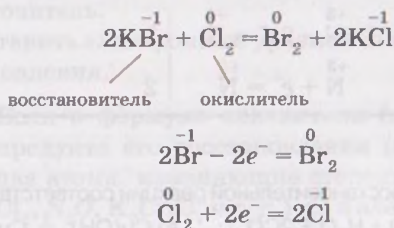
Однако часто какое-либо свойство преобладает, например сернистый газ SO_2 , соли железа(II) и хрома(II) являются преимущественно восстановителями, а галогены (Cl_2 , Br_2 , I_2), оксид азота(IV) NO_2 , оксид марганца(IV) MnO_2 — окислителями.

КЛАССИФИКАЦИЯ

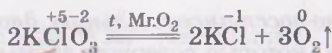
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

Межмолекулярные — это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:

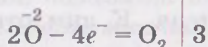
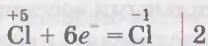


Внутримолекулярные — это реакции, при которых в одном и том же соединении атомы одного элемента являются окислителями, а атомы другого — восстановителями:

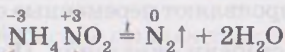


окислитель

восстановитель

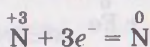
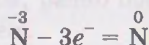


К такому типу относят и реакции с участием веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



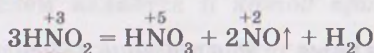
восстановитель

окислитель



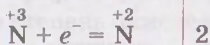
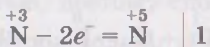
В этих соединениях атом с более высокой степенью окисления является окислителем, а атом с меньшей степенью окисления — восстановителем.

Реакции диспропорционирования, или самоокисления-самовосстановления, — это реакции, при которых в одном и том же веществе атомы одного и того же элемента являются и окислителем, и восстановителем. Подобные реакции возможны, если атомы элемента находятся в веществе в промежуточной степени окисления:



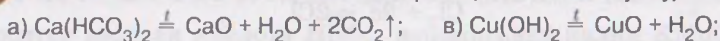
восстановитель

окислитель



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Окислительно-восстановительной реакции соответствует уравнение:



Укажите, в какой реакции изменение стандартной энтропии наибольшее.

- Т 2.** Бромоводород за счет атома брома Br^{-1} :
- а) может быть только окислителем;
 - б) может быть только восстановителем;
 - в) может быть окислителем и восстановителем;
 - г) не вступает в окислительно-восстановительные реакции.
- Т 3.** В качестве восстановителя может быть использован каждый из двух газов, формулы которых:
- а) CO_2 и CO ;
 - б) NO и CO_2 ;
 - в) O_2 и NO ;
 - г) CO и NO .
- Т 4.** При взаимодействии 24 г кальция и 24 г брома образуется соль массой:
- а) 36 г;
 - б) 30 г;
 - в) 48 г;
 - г) 15 г.

§ 41

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют методы электронного баланса и электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

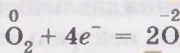
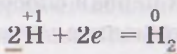


Алгоритм составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

1. Составить схему реакции, т. е. записать формулы исходных веществ и продуктов реакции.
2. Определить элементы, атомы которых изменили степень окисления. 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 (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2O , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.), то в электронном уравнении это надо учитывать:



При этом цифру «2» ставят:

♦ *в виде индекса* только в формулах простых веществ, молекулы которых двухатомны: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и т. д.;

+6 ♦ *в виде коэффициента* в остальных случаях: 2O^{-2} , 2Fe^{+3} , 2Cg и т. д.

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*; б) *кислотные остатки* (если они принимают участие в реакции); в) атомы *водорода*; г) атомы *кислорода*.

7. Подсчитать число атомов кислорода в обеих частях схемы. Если эти числа окажутся одинаковыми, то коэффициенты определены правильно.

8. Заменить стрелку между частями схемы, показывающую 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.

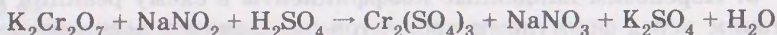
Некоторые окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: кислотной, щелочной или нейтральной. Обычно для создания кислотной среды добавляют серную кислоту (см. задание на с. 189). Соляную и азотную кислоты применяют реже, так как первая способна окисляться, а вторая сама является сильным окислителем и может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды применяют гидроксиды натрия или калия, нейтральной — воду.



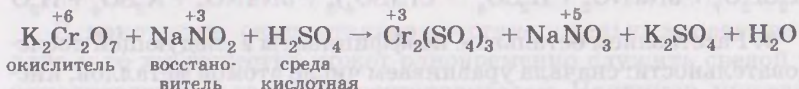
Задание. Составьте уравнение реакции окисления нитрита натрия дихроматом калия в кислотной среде.

Решение

1. Составляем схему реакции:



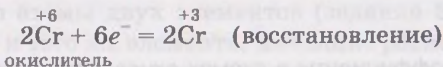
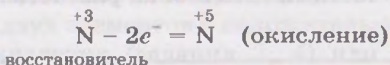
2. Определяем элементы, атомы которых изменили степень окисления, и находим окислитель и восстановитель:



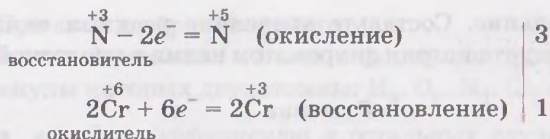
$\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ — окислитель за счет атома хрома в максимальной степени окисления;

$\overset{+3}{\text{NaNO}_2}$ обладает окислительно-восстановительной двойственностью за счет атома азота в промежуточной степени окисления, но поскольку дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является сильным окислителем, то NaNO_2 в данном случае играет роль восстановителя.

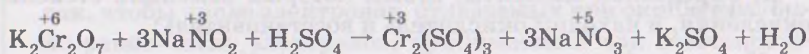
3. Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления. Учитываем, что в формуле окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ указаны два атома хрома:



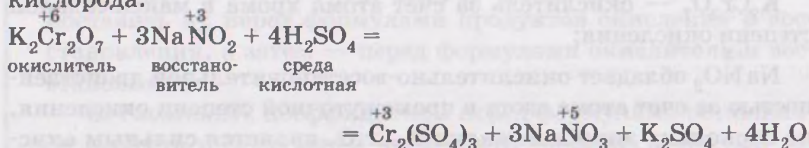
4. Составляем схему электронного баланса. Для этого подбираем множители — коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя. Восстановитель (N) отдает два электрона, окислитель (2Cr) принимает шесть электронов. Находим наименьшее общее кратное. Оно равно шести. Делим наименьшее общее кратное на 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, кислотных остатков, затем число атомов водорода и наконец — кислорода:

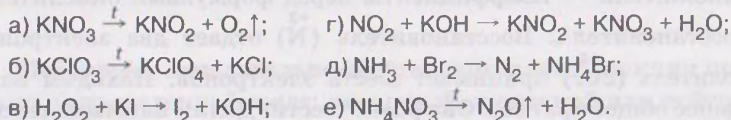


7. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях схемы: в левой — 29, в правой — 29, т. е. коэффициенты определены верно.

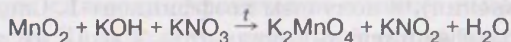
8. Ставим между частями схемы знак равенства.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса и укажите тип каждой реакции:



2. Определите массу калийной селитры, которая расходуется для получения марганата калия из технического оксида марганца(IV) массой 18,51 кг, содержащего 6% примесей. К схеме реакции



подберите коэффициенты методом электронного баланса.

- Т** 3. В результате реакции H_2S (11,2 л, н. у.) + SO_2 (изб.) $\rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ образуется сера массой:
- а) 16 г; б) 12 г; в) 24 г; г) 32 г.

§ 42

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В некоторых окислительно-восстановительных реакциях одно и то же вещество может одновременно служить средой и окислителем или средой и восстановителем. Например, при взаимодействии кислот-окислителей (азотная, концентрированная серная) с металлами эти кислоты выполняют функцию окислителя и среды (задание 1), при взаимодействии хлороводородной кислоты с окислителями ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 и др.) кислота является восстановителем и средой (задание 2).

В таких случаях найденный с помощью электронного баланса коэффициент ставят в молекулярном уравнении *только перед формулой продукта восстановления или окисления.*

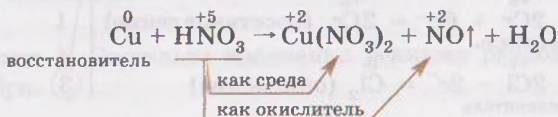
Встречаются окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых в одном и том же соединении окисляются одновременно атомы двух элементов с положительной и отрицательной степенями окисления (задания 3, 4) или восстанавливаются одновременно атомы двух элементов (задание 5), а возможно, атомы одного и того же элемента, имеющие разные степени окисления (задание 6). В этих случаях при составлении схемы электронного баланса расчет числа принимаемых или отдаваемых электронов производят на молекулу или формульную единицу вещества в целом.



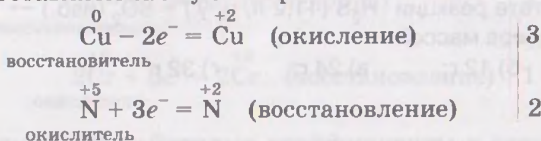
Задание 1. Составьте уравнение реакции меди с разбавленной азотной кислотой.

Решение

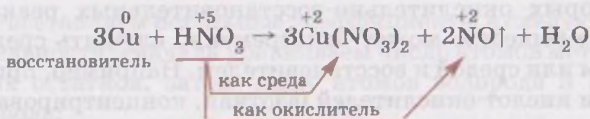
1. Составляем схему реакции:



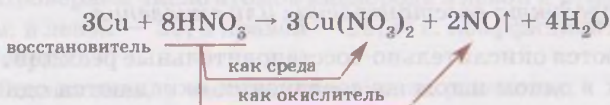
2. Составляем схему электронного баланса:



Найденный коэффициент 2 для окислителя в схеме реакции ставим только перед формулой продукта восстановления, т. е. перед NO. Коэффициент 3 ставим перед символами меди и в правой, и в левой частях схемы:



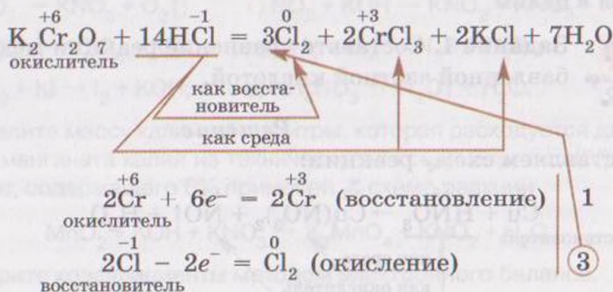
Таким образом, необходимы две молекулы азотной кислоты, которые выполняют функцию окислителя, и шесть — для образования соли (среда). Следовательно, всего необходимо восемь молекул азотной кислоты. Атомы водорода и кислорода образуют четыре молекулы воды:



3. Проверяем число атомов кислорода в обеих частях схемы: в левой части — 24 и столько же в правой, т. е. коэффициенты определены верно, поэтому между частями схемы ставим знак равенства.

Задание 2. Составьте уравнение реакции хлороводородной кислоты с дихроматом калия.

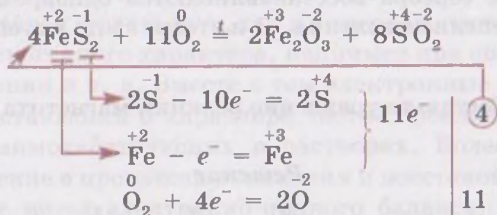
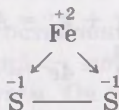
Решение



Задание 3. Составьте уравнение реакции обжига серного колчедана (пирита).

Решение

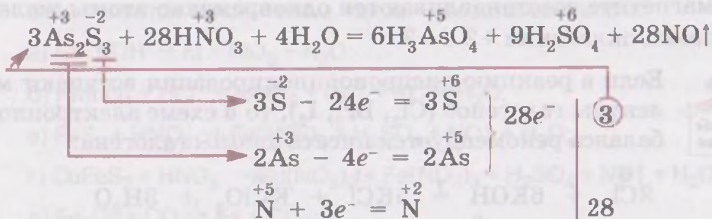
В серном колчедане атомы серы связаны между собой и проявляют степень окисления - 1:



При обжиге серного колчедана окисляются одновременно атомы, имеющие положительную (Fe) и отрицательную (2S) степени окисления.

Задание 4. Составьте уравнение реакции сульфида мышьяка(III) с азотной кислотой.

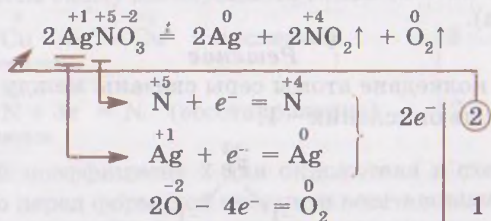
Решение



В сульфиде мышьяка(III) окисляются одновременно атомы, проявляющие положительную (2As) и отрицательную (2S) степени окисления.

Задание 5. Составьте уравнение реакции разложения нитрата серебра.

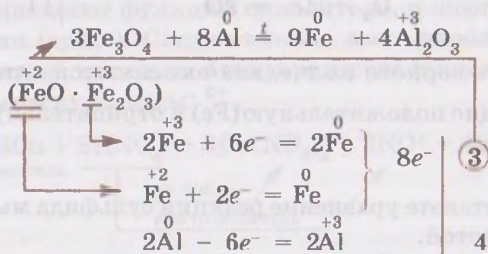
Решение



В нитрате серебра восстанавливаются одновременно атомы серебра в степени окисления +1 и атомы азота в степени окисления +5.

Задание 6. Составьте уравнение реакции магнетита с порошком алюминия.

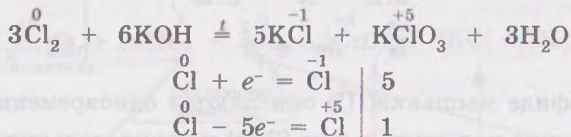
Решение



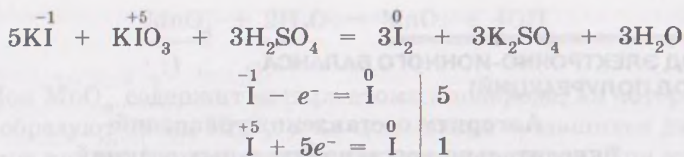
В магнетите восстанавливаются одновременно атомы железа в степенях окисления +2 и +3.



Если в реакцию диспропорционирования вступают молекулы галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2), то в схеме электронного баланса рекомендуется писать *атомы* галогена:



Восстановителем и окислителем могут быть атомы одного и того же элемента, но входящие в состав разных веществ. И в этом случае в схеме электронного баланса рекомендуется писать *атомы*:



Рассмотренный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — метод электронного баланса — применим для любых систем. Он может быть использован для окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в расплавах и растворах, так и в твердых системах гомогенного и гетерогенного характера, например при сплавлении, обжиге, горении и т. д. Вместе с тем электронные уравнения не дают представления о характере частиц, реально существующих и взаимодействующих в растворах. Более правильное представление о процессах окисления и восстановления в растворах дает метод электронно-ионного баланса, который рассматривает превращения *реально* существующих в растворах молекул и ионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса и укажите, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем:
 - $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{CuFeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \xrightarrow{\quad} \text{Fe} + \text{CO}_2$;
 - $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- Газ, полученный при гидролизе 73,13 г технического фосфида кальция (массовая доля примесей составляет 8%), сожгли в избытке кислорода. Образовавшийся при этом твердый продукт растворили в 100 см³ раствора ($\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида калия 34%. Определите состав образующейся соли и ее массовую долю в растворе.

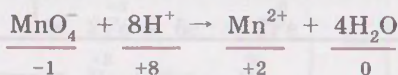
МЕТОД ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО БАЛАНСА (МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ)

Алгоритм составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом полуреакций

1. Составить схему реакции.
2. Найти элементы, атомы которых изменяют степень окисления, а также окислитель и восстановитель.
3. Составить электронно-ионные уравнения полуреакций (процессов окисления и восстановления), учитывая следующие правила:

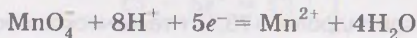
♦ В ионных уравнениях в виде ионов записывают только сильные кислоты и основания, растворимые соли.

♦ Если продукт реакции содержит кислорода меньше по сравнению с исходным веществом, то *избыток кислорода в кислотной среде связывается ионами водорода. На один атом кислорода необходимо два иона водорода, при этом образуется одна молекула воды.* Например:

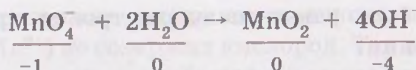


Ион MnO_4^- содержит четыре атома кислорода, чтобы их связать, необходимо восемь ионов водорода; при этом образуются четыре молекулы воды.

В этой схеме число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях. Чтобы заменить стрелку на знак равенства, надо уравнивать заряды: *суммарный заряд частиц в левой части должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения.* Поскольку суммарный заряд исходных ионов равен +7, а суммарный заряд полученных частиц — только +2, то для выполнения закона сохранения зарядов надо в левую часть схемы прибавить пять электронов, после чего стрелку можно заменить на знак равенства:

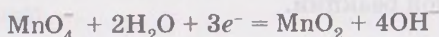


В нейтральной и щелочной средах избыточный кислород связывается молекулами воды. На один атом кислорода необходима одна молекула воды, при этом образуются два гидроксид-иона. Например:

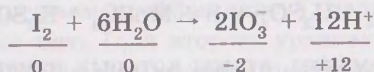


Ион MnO_4^- содержит четыре атома кислорода, из которых два образуют оксид MnO_2 , а на связывание оставшихся двух атомов кислорода необходимы две молекулы воды. При этом образуются четыре гидроксид-иона.

Для уравнивания зарядов надо в левую часть схемы прибавить три электрона, после чего стрелку заменить на знак равенства:

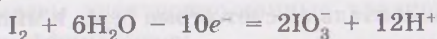


♦ Если продукт реакции содержит кислорода больше по сравнению с исходным веществом, то в кислой и нейтральной средах необходимые атомы кислорода поступают из молекул воды. Из одной молекулы воды поступает один атом кислорода, и при этом образуются два иона водорода. Например:

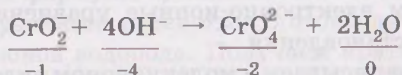


На образование двух ионов IO_3^- из молекулы I_2 требуются шесть молекул воды, при этом в растворе остаются двенадцать ионов водорода.

Для уравнивания зарядов надо в левой части схемы отнять десять электронов:

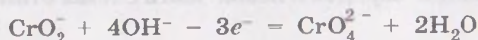


В щелочной среде недостающие атомы кислорода присоединяются из гидроксид-ионов. На один атом кислорода необходимо два гидроксид-иона, и образуется одна молекула воды. Например:



Ион CrO_2^- содержит два атома кислорода, а ион CrO_4^{2-} — четыре. Необходимы четыре гидроксид-иона, при этом образуются две молекулы воды.

Для уравнивания зарядов надо в левой части схемы отнять три электрона:



4. К электронно-ионным уравнениям подобрать множители-коэффициенты так, чтобы число электронов, отдаваемых

при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

5. Сложить электронно-ионные уравнения с учетом найденных коэффициентов, получить ионно-молекулярное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции.

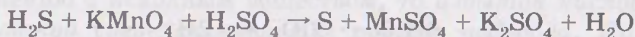
6. В ионно-молекулярном уравнении сократить формулы одинаковых ионов и молекул в левой и правой частях равенства и получить краткое ионно-молекулярное уравнение; на его основе составить молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции.



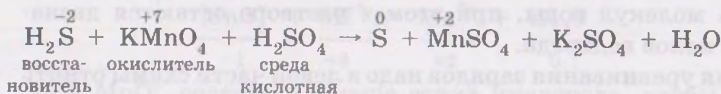
Задание. Составьте уравнение реакции сероводорода с перманганатом калия в кислотной среде.

Решение

1. Составляем схему реакции:



2. Находим элементы, атомы которых изменяют степени окисления, а также окислитель и восстановитель:

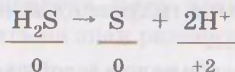


$\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$ — восстановитель за счет атома серы в минимальной степени окисления;

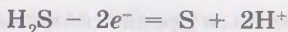
$\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, точнее ион $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$ — окислитель за счет атома марганца в максимальной степени окисления.

3. Составляем электронно-ионные уравнения процессов окисления и восстановления.

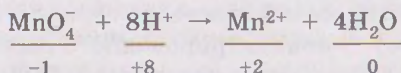
Сероводород записываем в молекулярном виде, так как это слабый электролит:



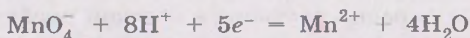
Для уравнивания зарядов в левой части схемы отнимаем два электрона:



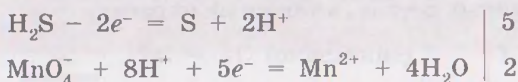
Ион MnO_4^- содержит четыре атома кислорода, а продукт реакции (ион Mn^{2+}) не содержит кислород. Так как среда кислотная, то для связывания избыточного кислорода нужно восемь ионов водорода (на один атом кислорода два иона водорода), при этом образуются четыре молекулы воды:



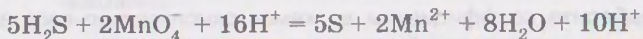
Для уравнивания зарядов в левой части схемы прибавляем пять электронов:



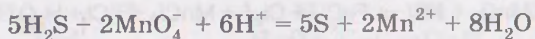
4. Подбираем множители — коэффициенты. Восстановитель (H_2S) отдает два электрона, окислитель (MnO_4^-) принимает пять электронов. Находим наименьшее общее кратное, которое равно десяти. Делим его на два (для первого уравнения) и получаем коэффициент 5, делим наименьшее общее кратное на пять (для второго уравнения) и получаем коэффициент 2. Найденные коэффициенты записываем справа от электронно-ионных уравнений:



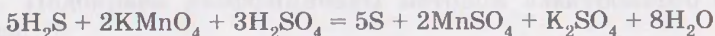
5. Складываем электронно-ионные уравнения с учетом найденных коэффициентов:



6. Сокращаем формулы одинаковых ионов в левой и правой частях полученного равенства. В этом случае сократить можно десять ионов водорода. Получаем краткое ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



На основе этого уравнения составляем молекулярное уравнение:





Лабораторный опыт 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

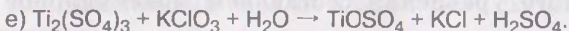
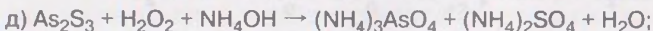
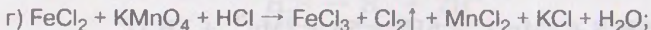
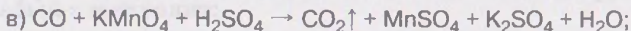
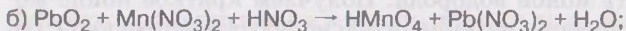
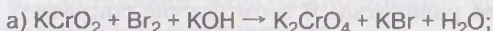
В четыре пронумерованные пробирки налейте 1–2 см³ разбавленного раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора серной кислоты, во вторую (*осторожно*) — концентрированного раствора гидроксида калия, в третью — воду, четвертую пробирку оставьте в качестве контрольной. Затем в первые три пробирки прилейте, осторожно взбалтывая, раствор сульфита натрия. Отметьте, как изменяется окраска раствора в каждой пробирке. К схемам реакций



подберите коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, среду, формулы продуктов восстановления перманганата калия в различных средах, а также их окраску.

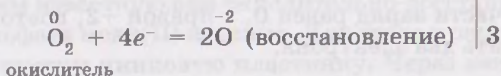
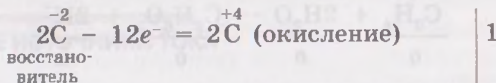
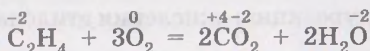
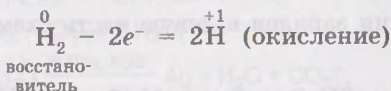
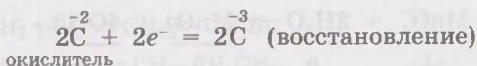
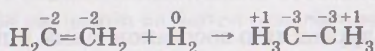
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом электронно-ионного баланса и укажите тип каждой реакции:

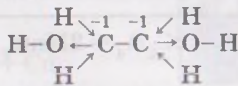
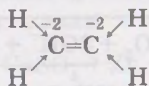
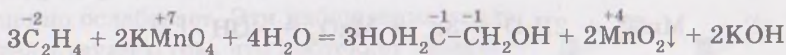


ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

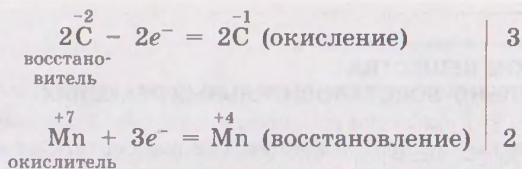
Органические вещества имеют в своем составе атомы углерода в промежуточных степенях окисления, поэтому они могут быть как восстановителями, так и окислителями. Например, непредельные углеводороды в реакции гидрирования проявляют окислительные свойства, а в реакции горения — восстановительные:



При пропускании этилена через водный раствор перманганата калия характерная окраска последнего исчезает, происходит окисление этилена перманганатом калия:



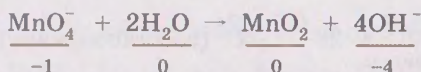
1. Подбираем коэффициенты методом электронного баланса:



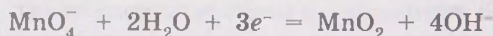
2. Подбираем коэффициенты методом электронно-ионного баланса (методом полуреакций).

Этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), перманганат калия восстанавливается до оксида марганца(IV).

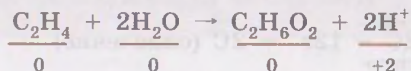
Рассмотрим полуреакцию восстановления MnO_4^- :



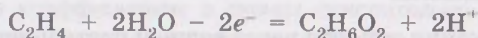
Для уравнивания зарядов в левую часть схемы прибавим три электрона:



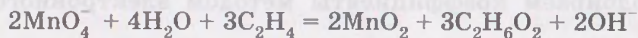
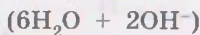
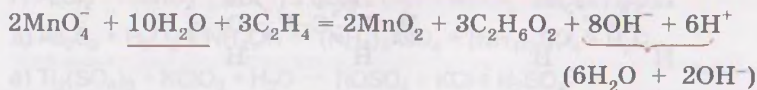
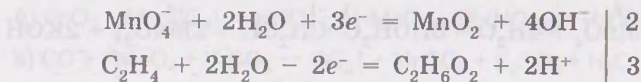
Рассмотрим полуреакцию окисления этилена:



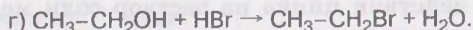
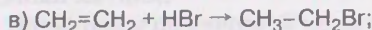
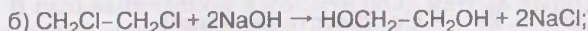
В левой части заряд равен 0, в правой +2, поэтому этилен должен отдать два электрона:



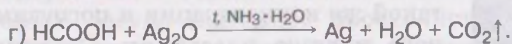
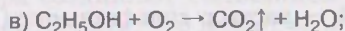
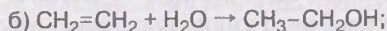
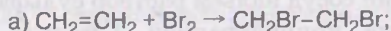
Определяем коэффициенты:



Т 1. Окислительно-восстановительной реакции соответствует уравнение:



2. Методом электронного или электронно-ионного баланса подберите коэффициенты к схемам окислительно-восстановительных реакций и укажите, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем:

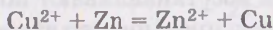
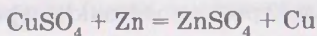


§ 45

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Рассмотрим известную вам окислительно-восстановительную реакцию сульфата меди(II) и цинка. Для этого в раствор сульфата меди(II) опустим цинковую пластинку. Через некоторое время можно наблюдать появление на поверхности цинка красноватого налета меди (рис. 39).

Синяя окраска раствора, присущая гидратированным ионам меди Cu^{2+} , постепенно ослабевает. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что протекает химическая реакция вытеснения цинком меди из раствора ее соли:



Атомы цинка отдают электроны, проявляя восстановительные свойства:

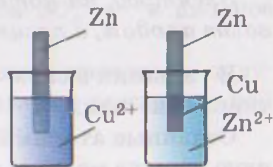
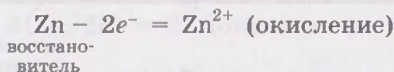
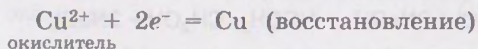


Рис. 39. Взаимодействие цинка с раствором сульфата меди(II)



Ионы меди принимают электроны, проявляя окислительные свойства:



Таким образом, при действии цинка на раствор соли меди электроны переходят от атомов цинка к ионам меди при их *непосредственном контакте*.

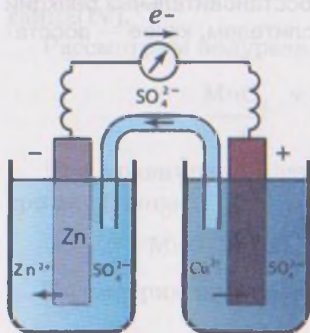
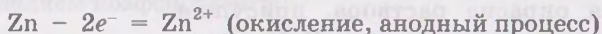


Рис. 40. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового гальванического элемента

Однако эту же реакцию можно осуществить и по-другому. Для этого в один сосуд нальем раствор сульфата цинка концентрацией 1 моль/л и опустим в него цинковую пластинку, а в другой — раствор сульфата меди(II) такой же концентрации и погрузим в него медную пластинку. Соединим пластинки (электроды) металлическим проводником (внешняя цепь), а растворы электролитов — стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором хлорида калия с желатином (внутренняя цепь) (рис. 40).

Собранная электрохимическая система является *гальваническим элементом**, в котором процессы окисления и восстановления *пространственно разделены*. В первом сосуде происходит окисление цинка и образование ионов:

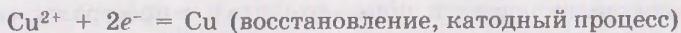


Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют анодом, а процесс соответственно анодным.

В гальваническом элементе роль анода выполняет более активный металл.

Отданные атомами цинка электроны поступают через внешнюю цепь на медную пластинку и восстанавливают ионы меди с образованием металла. Этот процесс протекает во втором сосуде:

* Название «гальванический» происходит от имени итальянского ученого Л. Гальвани.



Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называют катодом, а процесс соответственно катодным.

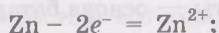
В гальваническом элементе роль катода выполняет менее активный металл.

Электроны по внешней цепи перемещаются от анода — цинка к катоду — меди.

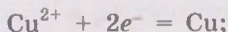
Следует учесть, что при отсутствии соединительной трубки в процессе работы гальванического элемента в растворе, находящемся в первом сосуде, будет увеличиваться концентрация положительно заряженных ионов Zn^{2+} , а в растворе второго сосуда — отрицательно заряженных ионов SO_4^{2-} . Это будет препятствовать дальнейшему течению процесса. Во избежание этого оба раствора соединяют стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита, что делает возможным переход сульфат-ионов из второго сосуда (катодное пространство) в первый (анодное пространство). Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока полностью не растворится цинковый электрод или не восстановятся все ионы меди.

Таким образом, при работе медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля — Якоби*) протекают следующие процессы:

- ♦ анодный процесс (окисление цинка)



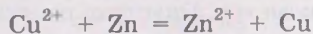
- ♦ катодный процесс (восстановление ионов меди)



- ♦ движение электронов по внешней цепи;

- ♦ движение ионов в растворе: анионов SO_4^{2-} — в анодное пространство, катионов Cu^{2+} — к катоду.

Суммируя уравнения анодного и катодного процессов, получаем уравнение, совпадающее с уравнением уже рассмотренной нами реакции цинка с раствором соли меди:



* Назван именами английского исследователя Дж. Даниэля и русского ученого Б. С. Якоби.

Различие заключается лишь в том, что при пространственном разделении процессов окисления и восстановления электроны совершают путь по внешнему проводнику, т. е. возникает электрический ток.

Прибор, в котором энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию, называют гальваническим элементом (химическим источником тока).

Вытеснение цинком ионов меди из раствора ее соли при их непосредственном контакте — процесс экзотермический, т. е. энергия химической реакции при этом превращается в теплоту. Однако при проведении этой же реакции в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности между электродными потенциалами катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$$

Химические источники тока находят широкое и разнообразное применение. Они служат источниками электрической энергии средств связи (радио, телефон, телеграф), используются для освещения автомобилей, железнодорожных вагонов, обеспечивают электрической энергией подводные лодки, искусственные спутники Земли и космические корабли. На автомобилях, самолетах, тракторах они применяются для приведения в действие стартера. Гальванические элементы — основа батарей электрических карманных фонариков, транзисторных приемников и т. д.



Лабораторный опыт 8

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

В два стакана налейте равные объемы 1 М растворов сульфата цинка и сульфата меди(II). Растворы соедините стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором хлорида калия с желатином. Пластины меди и цинка с помощью зажимов присоедините к гальванометру. Опустите пластинку цинка в раствор сульфата цинка, а пластинку меди — в раствор сульфата меди(II). Объясните, почему отклоняется стрелка гальванометра. Составьте схему гальванического элемента. Укажите направле-

ние перехода электронов во внешней цепи и ионов — во внутренней цепи. Напишите уравнения электродных процессов (анодного и катодного) и реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента. Запишите показания гальванометра.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового и свинцового электродов, опущенных в 1 М растворы их солей. Укажите анод и катод. Напишите уравнения электродных процессов (анодного и катодного) и реакции, лежащей в основе работы этого гальванического элемента. Укажите направление движения электронов и ионов.
2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо является анодом, а в другом — катодом. Напишите уравнения электродных процессов и реакций, лежащих в основе работы каждого из этих гальванических элементов.

§ 46

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственной соли.

Если пластинку активного металла (например, цинка) поместить в раствор его соли, то под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и в гидратированном виде переходят в раствор, оставляя электроны на металле. В результате поверхность металлической пластинки заряжается отрицательно. Катионы металла притягиваются к ней, и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно. Таким образом, на границе металл — раствор возникает *двойной электрический слой* (рис. 41).

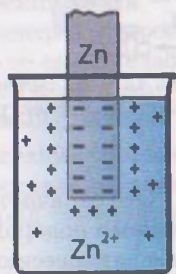
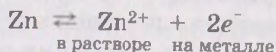
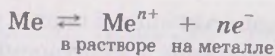


Рис. 41. Образование двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор его соли

Процесс перехода ионов металла в раствор обратим, следовательно, он протекает до установления подвижного равновесия между раствором и металлической пластинкой, которое схематически (для упрощения) записывают без учета молекул воды:



Пластинку металла, погруженную в раствор электролита, называют **электродом**, а разность потенциалов, возникающую на границе металл — раствор, **электродным потенциалом**.

Экспериментально измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, поэтому определяют относительные электродные потенциалы, пользуясь электродом сравнения.

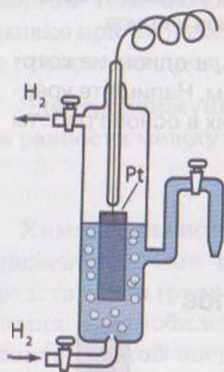


Рис. 42. Стандартный водородный электрод

В качестве такого электрода обычно применяют **стандартный водородный электрод** (рис. 42). Он представляет собой сосуд, заполненный раствором серной кислоты, в котором концентрация ионов водорода составляет 1 моль/л. В кислоту погружена платиновая пластинка, полученная нанесением на поверхность платины слоя платиновой черни (тонко измельченной платины) для увеличения поверхности электрода. Пластинку омывает газообразный водород под давлением 101 кПа при температуре 25 °С (298 К). Платина, насыщенная водородом, ведет себя как водородный электрод. На стандартном водородном электроде протекают процессы, которые суммарно можно выразить уравнением:



Это означает, что между водородом на поверхности платины и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие, подобное равновесию между раствором и металлической пластинкой с той лишь разницей, что платина, в отличие от металлической пластинки, не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за ноль.

Для определения электродного потенциала металла собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является испытуемый металл, погруженный в раствор его соли, а вторым — стандартный водородный электрод, и измеряют его ЭДС. Поскольку потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, то измеренная ЭДС и будет электродным потенциалом

металла. Его значение зависит не только от природы металла, но и от концентрации его ионов в растворе, температуры, поэтому его измеряют при стандартных условиях.

Потенциал металла, измеренный относительно стандартного водородного электрода при концентрации ионов металла 1 моль/л и температуре раствора, равной 25 °С, называют стандартным электродным потенциалом металла (E^0).

Стандартный электродный потенциал металла обозначают так: $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ и т. д. (в числителе — окисленная форма, в знаменателе — восстановленная).

Стандартные электродные потенциалы металлов, выступающих в роли анодов (восстановителей) по отношению к стандартному водородному электроду, имеют знак «-», а стандартные электродные потенциалы металлов, выступающих в роли катодов (окислителей) по отношению к стандартному водородному электроду, — знак «+».

Значения электродных потенциалов служат количественной характеристикой восстановительной способности металлов и окислительной способности их ионов в водных растворах.

Чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем выше восстановительная активность металла и ниже окислительная способность его ионов. Так, металлический литий — самый сильный восстановитель (он легко отдает электроны, превращаясь в положительно заряженный ион), золото — самый слабый (оно с трудом отдает электроны). И наоборот, ион золота Au^{3+} — самый сильный окислитель, ион лития Li^+ — самый слабый.

Металлы, расположенные в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, составляют **электрохимический ряд напряжений металлов** (ряд стандартных электродных потенциалов)*.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Усиление окислительных свойств ионов →

Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	2H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Au^{3+}
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Pb	H_2	Cu	Ag	Au
$E^0, \text{В}$	-3,04	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,45	-0,13	0,00	0,34	0,80 1,50

→ Усиление восстановительных свойств атомов

* Исторически электрохимическому ряду напряжений металлов предшествовал ряд активности (*вытеснительный ряд*) металлов Н. Н. Бекетова.



Ряд напряжений справедлив только для водных растворов и при стандартных условиях.

На основании ряда напряжений можно:

♦ характеризовать химические свойства металлов:

1. Чем меньше значение электродного потенциала металла, тем он химически активнее, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл, *не взаимодействующий с водой*, начиная с магния, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.

3. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот (исключение HNO_3);

♦ определять последовательность восстановления катионов при электролизе (см. § 47);

♦ рассчитывать ЭДС гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов при стандартных условиях.



Задание. Рассчитайте ЭДС медно-цинкового гальванического элемента.

Решение

Выпишем стандартные электродные потенциалы меди и цинка:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}, \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}.$$

Тогда ЭДС составит:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}; \quad \text{ЭДС} = 0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,1 \text{ В}.$$

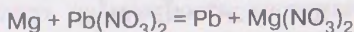


Лабораторный опыт 9

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Поместите в одну пробирку 1–2 гранулы цинка, в другую — железа, в третью — меди и прибавьте по 1–1,5 см³ раствора ацетата свинца. Наблюдается ли выделение свинца во всех трех пробирках? Объясните. Напишите уравнения протекающих реакций.

- Объясните, в результате каких процессов на границе раздела металл — раствор образуется двойной электрический слой.
- Укажите факторы, от которых зависит электродный потенциал металла.
- Наиболее сильными окислительными свойствами обладает ион:
а) Mn^{2+} ; б) Mg^{2+} ; в) Cu^{2+} ; г) Pb^{2+} .
- Как будет протекать взаимодействие натрия с водным раствором сульфата меди(II)? Составьте уравнения возможных реакций.
- Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит следующая реакция:



Напишите уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого гальванического элемента при стандартных условиях.

§ 47

НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Электрохимический ряд напряжений металлов представляет собой лишь фрагмент общего ряда стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем в водных растворах при 25 °С (табл. 32), поскольку обмениваться электронами могут не только металл и его ионы ($E_{Me^{n+}/Me}^0$), но и, например, ионы одного и того же элемента в различных степенях окисления ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$). Для измерения такого потенциала используют инертный, например платиновый, электрод. На границе электрод (платина) — раствор возникает электродный, или окислительно-восстановительный, потенциал. Его значение также определяют относительно стандартного водородного электрода при стандартных условиях (температура 25 °С и концентрация ионов 1 моль/л).

Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала является мерой окислительно-восстановительной способности вещества. Чем оно больше, тем сильнее выражены окислительные свойства вещества. И наоборот: чем меньше

значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы, тем сильнее ее восстановительные свойства.

По стандартным окислительно-восстановительным потенциалам можно определить как продукты реакции, так и возможность ее протекания в том или ином направлении.

Таблица 32

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Элемент	Уравнение полуреакции	E° , В
Азот	$\text{NO}_3^- + e^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 8e^- + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$2\text{NO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}^+ = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
Бром	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,16
Водород	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Иод	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,53
Кислород	$\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$	+0,40
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,19
	$\text{MnO}_4^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$\text{MnO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,15
Сера	$\text{SO}_4^{2-} + 8e^- + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
	$\text{SO}_4^{2-} + 6e^- + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
Хлор	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,13

Окислительно-восстановительная реакция протекает в выбранном направлении при условии, что потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, т. е. разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления имеет положительное значение:

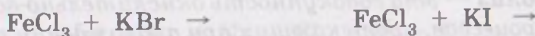
$$\Delta E = E_{\text{ок}}^{\circ} - E_{\text{вос}}^{\circ} > 0$$



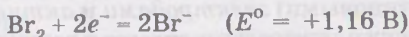
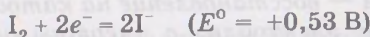
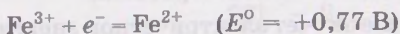
Задание. Определите, какое из веществ: бромид или иодид калия — будет окисляться хлоридом железа(III).

Решение

Нужно определить возможность протекания следующих реакций:



По табл. 32 находим потенциалы полуреакций:



Разность потенциалов для первой реакции:

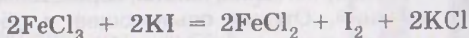
$$\Delta E = 0,77 \text{ В} - 1,16 \text{ В} = -0,39 \text{ В} < 0$$

Следовательно, бромид калия не может быть окислен хлоридом железа(III), так как $\Delta E < 0$.

Разность потенциалов для второй реакции:

$$\Delta E = 0,77 \text{ В} - 0,53 \text{ В} = 0,24 \text{ В} > 0$$

Следовательно, иодид калия может быть окислен хлоридом железа(III), так как $\Delta E > 0$:



Вычисления подобного рода справедливы лишь в тех случаях, когда концентрации реагирующих друг с другом окислителей и восстановителей равны 1 моль/л.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Могут ли одновременно находиться в кислотном растворе перманганат калия KMnO_4 и сульфат железа(II) FeSO_4 ?
2. Определите, будет ли медь растворяться в разбавленной серной кислоте.
3. Можно ли ион Cr^{3+} окислить в дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, действуя анионом NO_3^- , чтобы последний восстановился до NO ?
4. Можно ли оксид азота(II) NO окислить в нитрат-ион NO_3^- , действуя анионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, чтобы последний восстановился до иона Cr^{3+} ?

§ 48

ЭЛЕКТРОЛИЗ

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

При электролизе за счет электрической энергии протекают химические реакции — восстановление на катоде и окисление на аноде. Различают электролиз с инертными (графитовыми, угольными, платиновыми) электродами и активным (растворимым) анодом, а также электролиз расплавов и растворов электролитов.

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

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



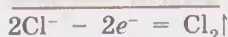
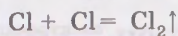
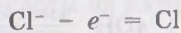
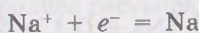
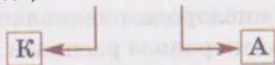
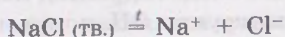
Гемфри Дэви
(1778—1829)

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.

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 Na^+ и Cl^- . При подключении электродов к источнику постоянного электрического тока движение ионов становится направленным — катионы Na^+ движутся к катоду (К) и принимают от него электроны, а анионы Cl^- — к аноду (А) и отдают электроны (рис. 43):



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:

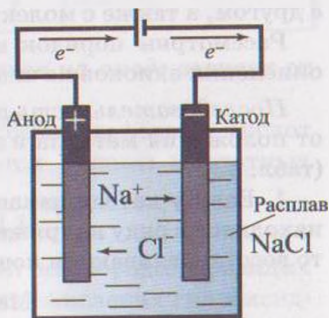
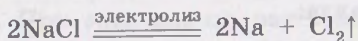
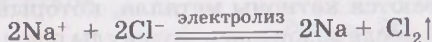
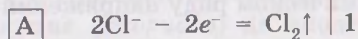
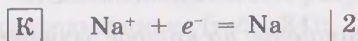
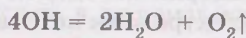
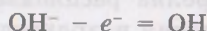
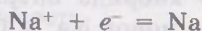
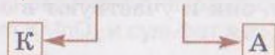
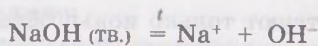


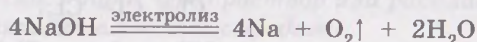
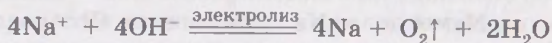
Рис. 43. Электролиз расплава хлорида натрия

Схема электролиза расплава гидроксида натрия:



Так же как и при электролизе расплава хлорида натрия, на катоде выделяется натрий. На аноде гидроксид-ионы окисляются в неустойчивые нейтральные группы OH, которые разлагаются с образованием воды и кислорода.

Общее уравнение электролиза расплава NaOH:



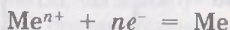
ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА С ИНЕРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В отличие от расплава в растворе электролита присутствуют еще и молекулы воды, а также ионы H^+ и 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.

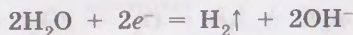
Последовательность разрядки катионов на катоде зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений (табл. 33):

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



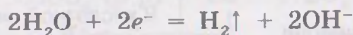
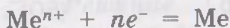
2. Если у катода накапливаются катионы металла, стоящего в начале ряда напряжений от лития до алюминия (включитель-

но), и молекулы воды, то 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:



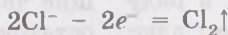
Таблица 33

Катодные процессы в водных растворах солей

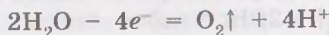
Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb	H_2	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$

Последовательность разрядки анионов на аноде зависит от природы аниона (табл. 34):

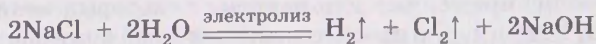
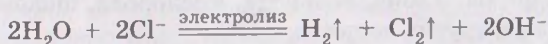
1. При электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде окисляются анионы кислотных остатков:



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

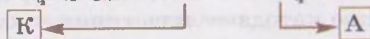
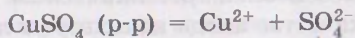


Общее уравнение электролиза раствора NaCl:

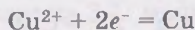


Задание 2. Составьте схему электролиза раствора сульфата меди(II). Напишите общее уравнение электролиза.

Решение



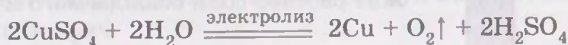
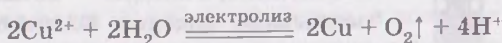
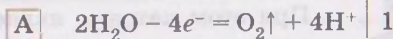
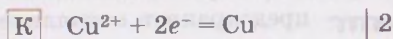
Cu^{2+} и H_2O (H^+) — конкурирующие частицы. Медь в ряду напряжений стоит после водорода, поэтому на катоде восстанавливаются ионы меди:



SO_4^{2-} и H_2O (OH^-) — конкурирующие частицы. Сульфат-ион — кислотный остаток кислорода, содержащей кислоты, поэтому на аноде окисляются гидроксид-ионы из молекул воды:



Для уравнивания числа электронов уравнение полуреакции, протекающей на катоде, умножаем на два и складываем с уравнением полуреакции, протекающей на аноде, в результате получаем общее уравнение электролиза раствора CuSO_4 :

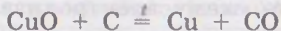


ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

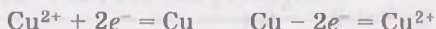
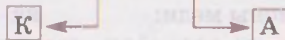
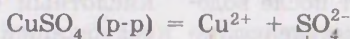
В металлургической промышленности электролизом расплавов природных соединений получают активные металлы (калий, натрий, бериллий, кальций, барий и др.), электролизом растворов солей — цинк, кадмий, кобальт и др.

В химической промышленности электролиз используют для получения фтора, хлора, водорода, кислорода, щелочей, бертолевой 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 концентрация 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.

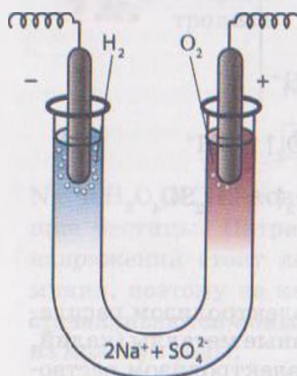


Рис. 44. Электролиз воды



Лабораторный опыт 10

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

В электролизер (U-образная трубка, рис. 44) налейте раствор сульфата натрия. В оба

колена электролизера добавьте по 2–3 капли лакмуса, затем опустите угольные электроды. Электроды присоедините к источнику постоянного тока. Включите ток. Объясните изменение цвета раствора около катода и анода. Для обоснования ответа составьте уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте схемы электролиза с графитовым электродом:
 - а) расплава и раствора хлорида кальция;
 - б) расплава и раствора гидроксида калия;
 - в) растворов нитрата цинка и сульфата натрия.
2. Какие процессы протекают на электродах при никелировании, если электролитом служит раствор сульфата никеля?
3. При электролизе расплава хлорида калия на аноде выделилось 44,8 л газа (н. у.). Составьте схему электролиза расплава соли. Определите количество вещества соли, которая подверглась электролизу.
- Т** 4. 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.
- Т** 5. При электролизе 0,2 моль воды на катоде выделился газ количеством вещества:
 - а) 0,1 моль;
 - б) 0,2 моль;
 - в) 0,05 моль;
 - г) 0,4 моль.

§ 49

АККУМУЛЯТОРЫ

Аккумуляторы — это устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая — снова в электрическую.

В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. Процессы накопления химической энергии называют зарядкой аккумуляторов, процессы превращения химической энергии в электрическую — разрядкой. При зарядке аккумулятор работает как электроли-

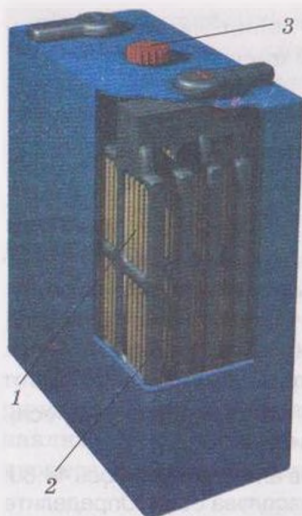


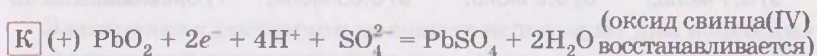
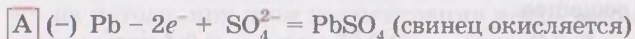
Рис. 45. Свинцовый аккумулятор: 1 — свинец; 2 — оксид свинца(IV); 3 — отверстие для добавления раствора серной кислоты (электролита)

зер, при разрядке — как гальванический элемент.

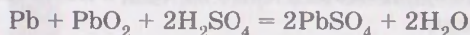
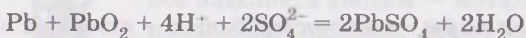
Рассмотрим принцип работы аккумуляторов на примере наиболее распространенного свинцового аккумулятора (рис. 45).

Заряженный свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, часть из них заполнены оксидом свинца(IV), другие — металлическим свинцом. Пластины погружены в 30–35%-ный раствор серной кислоты.

Если пластины заряженного аккумулятора соединить проводником, то от пластины, заполненной свинцом (анод), к пластине, заполненной оксидом свинца(IV) (катод), будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. На электродах аккумулятора при этом протекают следующие процессы:

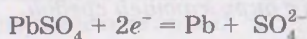


При сложении уравнений анодного и катодного процессов получим суммарное уравнение реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе при его разрядке:

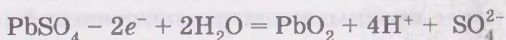


В процессе разрядки аккумулятора образуется вода, а ионы H^+ и SO_4^{2-} расходуется, поэтому концентрация серной кислоты в растворе уменьшается и как следствие — снижается плотность электролита. Значение концентрации кислоты (плотности электролита) может служить показателем степени разряженности аккумулятора.

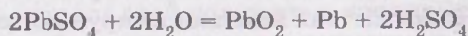
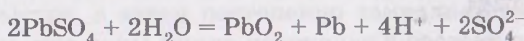
Для зарядки аккумулятора постоянный электрический ток пропускают от внешнего источника в противоположном направлении, поэтому электродные процессы протекают также в обратном направлении. На свинцовом электроде происходит процесс восстановления:



На электроде из оксида свинца(IV) идет процесс окисления:



Складывая два последних уравнения, получим суммарное уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:



Сравнивая между собой уравнения процессов разрядки и зарядки аккумулятора, легко увидеть, что они обратны друг другу. При зарядке аккумулятора в нем вновь образуются вещества, необходимые для его работы в качестве гальванического элемента: на одном электроде соль превращается в свинец, а на другом — в оксид свинца(IV), при этом концентрация серной кислоты увеличивается.

Поскольку ЭДС одного гальванического элемента невелика, то для получения более высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы соединяют последовательно в батареи.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как изменяется концентрация кислоты:
а) при зарядке свинцового аккумулятора; б) в процессе его работы?
Напишите уравнения процессов, происходящих при разрядке и зарядке аккумулятора.
2. Напишите уравнения процессов (анодного и катодного) и реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента Даниэля — Якоби. Для этого же гальванического элемента составьте уравнения процессов (анодного и катодного) и реакции, протекающей при пропускании постоянного электрического тока в противоположном направлении.

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 так называемых *первичных* 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 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. 46а), 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. Это объясняется следующим образом. В ряду напряжений металлов медь находится после водорода и с кислотами, которые являются окислителями за счет ионов водорода H^+ , не взаимодействует, поэтому в кристаллической 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. 46б):

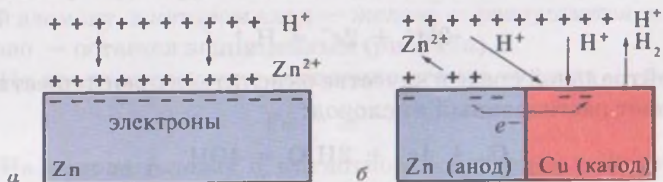
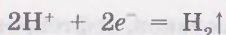
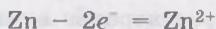


Рис. 46. Растворение в кислоте: а — чистого цинка; б — цинка в контакте с медью



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

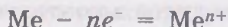
В результате перетекания избыточных электронов на поверхность меди цинк снова окисляется, т. е. его ионы переходят в раствор:



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:

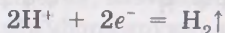


При этом на металле остаются избыточные электроны.

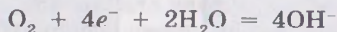
Роль анода выполняет более активный металл.

На *катоде* происходит восстановление частиц окислителя (ионы, молекулы, содержащиеся в растворе электролита и способные восстанавливаться) электронами, которые поступают с анода.

В кислотах в качестве окислителя преимущественно выступают ионы водорода. На катоде протекает следующий процесс:



В нейтральной среде в качестве окислителя преимущественно выступает растворенный кислород:



Роль катода выполняют менее активный металл или примесные включения.

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

При электрохимической коррозии на электродах протекают *первичные* процессы, а продукты коррозии (например, осадки) образуются не на поверхности корродирующего металла, а в объеме раствора, т.е. они образуются за счет *вторичных* процессов. Поэтому продукты коррозии обладают более низкими защитными свойствами, чем пленки, образующиеся на поверхности металла при химической коррозии.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Существуют различные способы защиты металлов от коррозии.

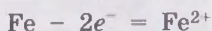
Легирование металлов — получение сплавов, которые устойчивы к коррозии (например, нержавеющей стали, содержащей до 18% хрома и до 10% никеля).

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 — покрытии оловом).

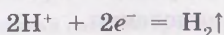
В зависимости от роли, которую выполняет металлическое покрытие относительно защищаемого металла, различают *анодные* и *катодные* покрытия.

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. 47а).

На аноде происходит окисление атомов железа:



На катоде (олово) в кислотной среде идет восстановление ионов водорода:



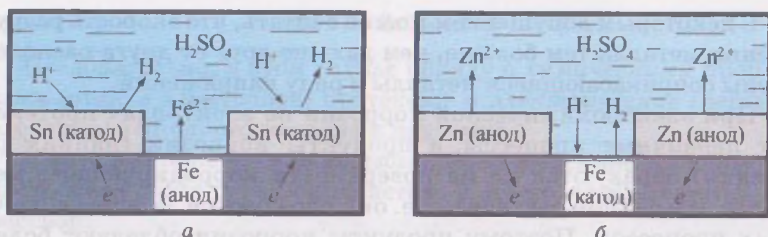
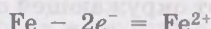


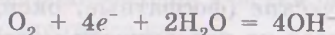
Рис. 47. Схема коррозии железа в кислотной среде:
а — луженого; б — оцинкованного

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

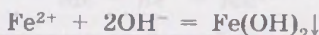
В нейтральной среде (влажный воздух, вода) в присутствии кислорода на аноде также окисляются атомы железа:



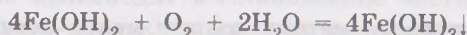
На катоде восстанавливается кислород:



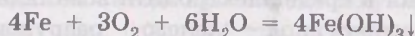
В растворе в результате протекания вторичных процессов образуется гидроксид железа(II):



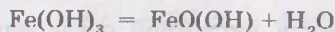
Гидроксид железа(II) в присутствии кислорода окисляется в гидроксид железа(III):



Процесс коррозии железа в нейтральной среде в присутствии кислорода условно выражают уравнением:



Со временем происходит частичная дегидратация гидроксида железа(III), в результате образуется ржавчина $\text{FeO}(\text{OH})$ — метгидроксид железа:



Из-за своей пористости, рыхлости ржавчина не предохраняет металл от дальнейшего окисления.

Из вышеизложенного следует, что катодные покрытия применяются там, где исключается вероятность их 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. 47б).

Протекторная защита основана на присоединении к защищаемой металлической конструкции листов (протекторов) из более активного металла (рис. 48). В образовавшейся гальванической паре протектор выполняет роль анода, а защищаемая конструкция — катода. Протектор разрушается, предохраняя защищаемый металл. В качестве протектора используют листы, болванки из цинка, магниевых сплавов. Этим способом защищают трубопроводы и емкости, находящиеся под землей, корпуса и винты морских судов.

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.

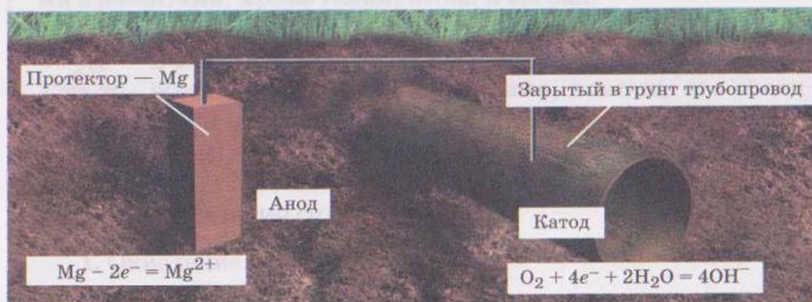


Рис. 48. Протекторная защита трубопровода от коррозии

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, чем химическая коррозия отличается от электрохимической.

Т 2. Коррозия железа усиливается при его контакте с:

- а) Pb; б) Zn; в) Mg; г) Mn.

Ответ обоснуйте.

Т 3. Не корродирует в растворе серной кислоты за счет образования защитной пленки на его поверхности:

- а) Zn; б) Mg; в) Fe; г) Pb.

Т 4. С понижением и повышением pH среды усиливается коррозия:

- а) Mg; б) Fe; в) Cu; г) Zn.

5. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая — медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте схемы процессов коррозии этих пластинок.

6. Оцинкованное железное ведро, если даже на нем имеются царапины, не ржавеет. В то же время луженое железо консервной банки при нарушении целостности покрытия ржавеет очень быстро. Объясните эти явления.

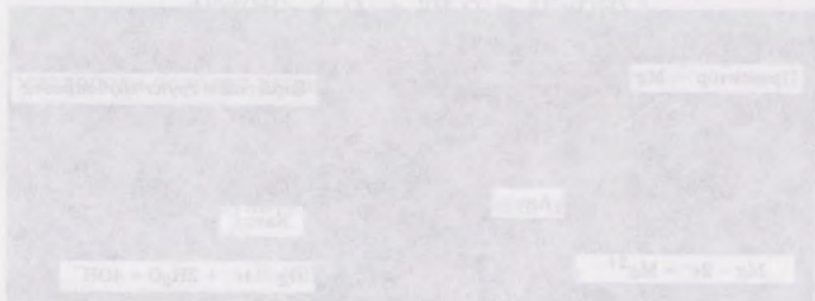


Рис. 48. Потенциальная диаграмма системы $M/H^+/H_2$

Основные классы неорганических соединений

Все 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.

§ 51

ОКСИДЫ



Подготовьте

Оксиды — это соединения, состоящие из атомов 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. Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона.

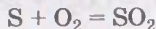
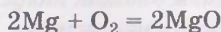


Обратите внимание

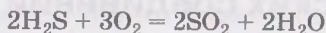
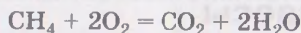
В соединении состава OF_2 кислород проявляет положительную степень окисления, поэтому это соединение не относится к оксидам, это фторид кислорода(II).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ

1. Окисление простых веществ:



2. Горение на воздухе сложных веществ (при этом, как правило, образуются оксиды тех элементов, из которых состоит сложное вещество):

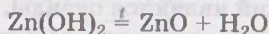
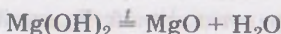


избыток

3. Разложение сложных веществ:

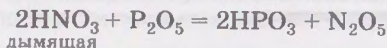
♦ солей кислородсодержащих кислот: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$

♦ нерастворимых оснований и амфотерных гидроксидов:

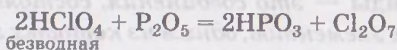


♦ кислородсодержащих кислот: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4. Удаление воды из кислородсодержащих кислот действием на них водоотнимающих веществ:

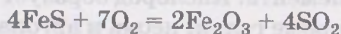
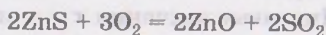


дымящая

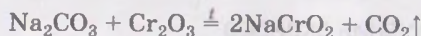
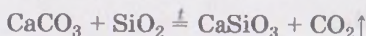


безводная

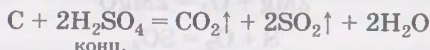
5. Обжиг сульфидов:



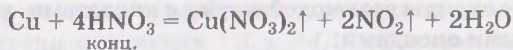
6. Вытеснение одних оксидов другими (нелетучие кислотные и амфотерные оксиды при нагревании вытесняют более летучие из их солей):



7. Взаимодействие кислот-окислителей с металлами и неметаллами:



конц.



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

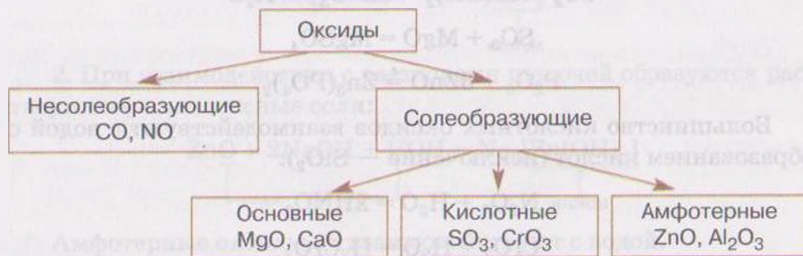
Оксиды могут быть твердыми (MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , CaO), жидкими (SO_3 , H_2O) и газообразными (CO_2 , SO_2). Они обладают разнообразной окраской: оксид меди(II) CuO — черный, оксид цинка ZnO — белый, оксид свинца(II) PbO — желтый, оксид железа(III) Fe_2O_3 — бурый, оксид хрома(VI) CrO_3 — ярко-красный и т. д.

КЛАССИФИКАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

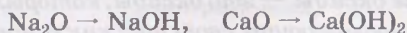
По химическим свойствам оксиды классифицируют на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Последним не соответствуют гидроксиды, они не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями, следовательно, не образуют солей. К ним относятся оксиды SiO , N_2O , NO , CO и др. Солеобразующие оксиды делят на основные, кислотные и амфотерные (схема 4).

Схема 4

Классификация оксидов

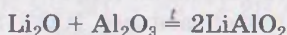
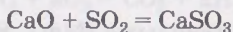
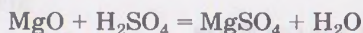


Основные оксиды — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания, например:

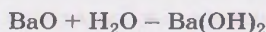
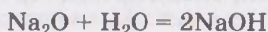


Основные оксиды образуют только металлы, и, как правило, в степени окисления +1 и +2 (исключения — BeO , CuO , ZnO , SnO , PbO).

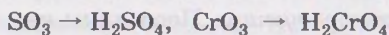
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами:



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

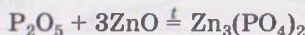
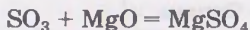
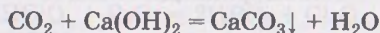


Кислотные оксиды — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты, например:

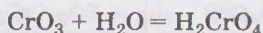
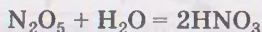


Кислотные оксиды образуют все неметаллы независимо от степени окисления (исключения — несолеобразующие оксиды CO, NO, N₂O, SiO и др.) и металлы в степени окисления +5 и выше.

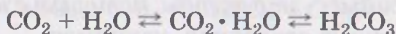
Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, основными и амфотерными оксидами:



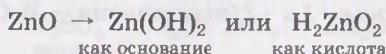
Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислот (исключение — SiO₂):



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

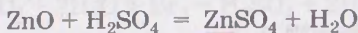


Амфотерные оксиды — это оксиды, которым соответствуют гидроксиды, проявляющие свойства как оснований, так и кислот, например:

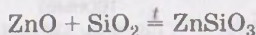


Амфотерные оксиды образуют только металлы, и, как правило, в степени окисления +3 и +4. Амфотерными являются также оксиды BeO, CuO, ZnO, SnO, PbO.

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



катион

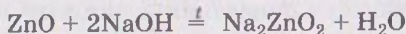


катион

Как кислотные они взаимодействуют с основаниями и основными оксидами, образуя соли анионного типа.

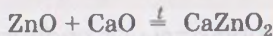
1. При сплавлении

- ◆ с твердыми щелочами:



анион

- ◆ с основными оксидами:



анион

2. При взаимодействии с растворами щелочей образуются растворимые комплексные соли:

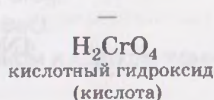
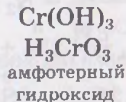
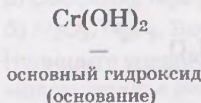
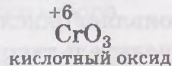
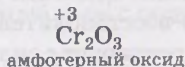
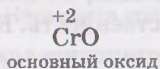


OH⁻

анион

Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой.

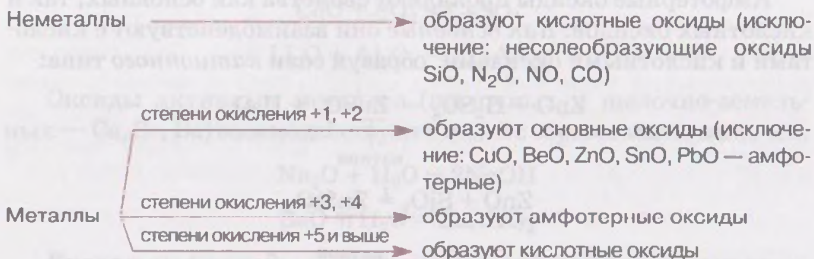
Таким образом, с повышением степени окисления атомов элемента усиливаются кислотные свойства его оксидов и гидроксидов:



Итак, характер свойств оксида зависит от того, атомы какого элемента и в какой степени окисления его образуют (схема 5).

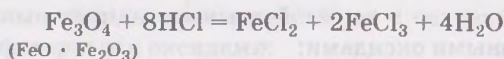
Состав и свойства оксидов

Схема 5



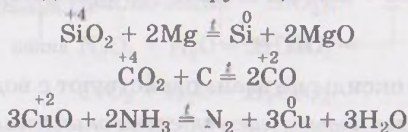
Двойные (смешанные) оксиды — это оксиды, в состав которых входят атомы одного элемента в различных степенях окисления.

Например, оксид Fe₃O₄ (FeO · Fe₂O₃) содержит атомы железа в двух разных степенях окисления и при взаимодействии с кислотами образует *две разные соли*:

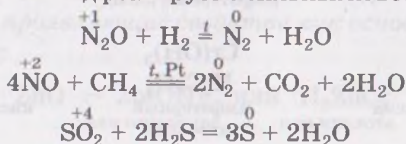


ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

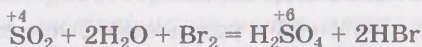
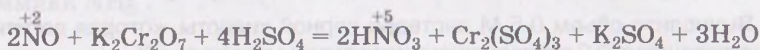
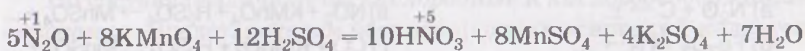
Оксиды, как солеобразующие, так и несолеобразующие, могут вступать в окислительно-восстановительные реакции. Если элемент, образующий оксид, проявляет максимальную степень окисления, то оксид выполняет функцию окислителя:



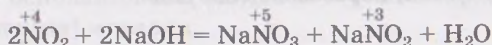
Если степень окисления элемента промежуточная, то оксид проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Как окислитель такой оксид реагирует с сильными восстановителями:



Как восстановитель такой оксид реагирует с сильными окислителями:



Для некоторых оксидов возможны реакции диспропорционирования:



Лабораторный опыт 11

РАСПОЗНАВАНИЕ ОКСИДОВ

Распознайте оксид меди(II), оксид кальция, оксид железа(III) по внешнему виду. Подтвердите свой вывод, используя один реактив. Составьте уравнения соответствующих реакций в кратком ионно-молекулярном виде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Объясните, как зависят свойства оксидов от типа химической связи между атомами элемента и кислорода.
- Напишите формулы оксидов, отвечающих следующим гидроксидам: H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, H_2SiO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 .

Т 3. Вода реагирует с каждым оксидом набора:

- | | |
|--|---|
| а) NO , CaO , SO_3 ; | в) N_2O_5 , BaO , SiO_2 ; |
| б) BaO , SO_3 , N_2O_5 ; | г) CO , CaO , SO_3 . |

Напишите уравнения реакций воды с оксидами этого набора.

Т 4. Гидроксид натрия реагирует в растворе с каждым оксидом набора:

- | | |
|--|---|
| а) CaO , CO_2 , Al_2O_3 ; | в) BeO , MgO , SiO_2 ; |
| б) Al_2O_3 , N_2O_5 , BeO ; | г) NO , Al_2O_3 , BeO . |

Напишите уравнения этих реакций в молекулярном и кратком ионно-молекулярном видах.

5. Закончите уравнения следующих реакций, приведите схемы электронного или электронно-ионного баланса:
- а) $\text{N}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \dots$ в) $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \dots$ г) $\text{CO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
6. Вычислите объем 0,5 М раствора серной кислоты, которая вступит в реакцию с 0,2 моль оксида магния.
7. Оксид серы(IV), полученный в результате полного сжигания сероводорода объемом 44,8 л (н. у.), был пропущен через 285,7 см³ раствора ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида натрия 40%. Определите состав и массу образовавшейся соли.

§ 52

ГИДРОКСИДЫ. ОСНОВАНИЯ

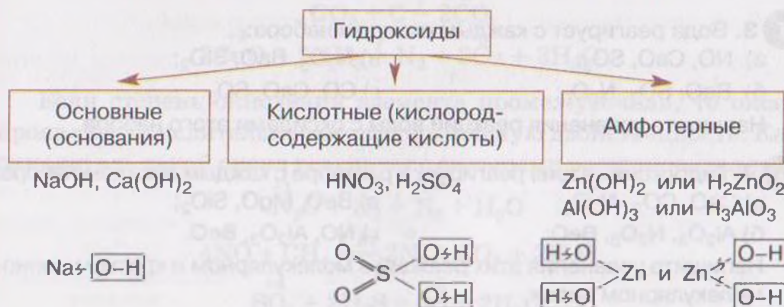
КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОКСИДОВ



Гидроксиды — это соединения, содержащие гидроксид-ионы 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 6), который зависит от типа химических связей между элементом и кислородом (Э—О), а также между кислородом и водородом (О—Н). На схеме знак ζ показывает, где происходит разрыв связи в гидроксиде при его диссоциации в водном растворе.

Схема 6

Классификация гидроксидов в зависимости от характера их диссоциации



КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНОВАНИЙ

По составу различают *бескислородные* и *кислородсодержащие основания*. Представителем бескислородных оснований является аммиак NH_3^* .



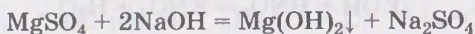
Кислородсодержащие основания — это соединения, состоящие из ионов металла и гидроксид-ионов OH^- , способных замещаться на кислотные остатки с образованием солей. Общая формула кислородсодержащих оснований $\text{Me}(\text{OH})_n$, где n равно заряду иона (степени окисления) металла.

В зависимости от количества гидроксид-ионов основания подразделяют на *однокислотные* (один гидроксид-ион) и *многокислотные* (два гидроксид-иона и более), например NaOH — однокислотное основание, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — двухкислотное.

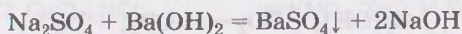
По растворимости различают *растворимые* и *нерастворимые* основания. К растворимым основаниям относят гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (щелочи), а также водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Все остальные основания нерастворимы в воде.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВАНИЙ

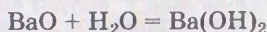
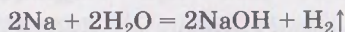
В лаборатории *нерастворимые основания* получают действием раствора щелочи на соответствующую соль:



Этим способом можно получить и *растворимые основания*, если в результате реакции образуется нерастворимая соль:

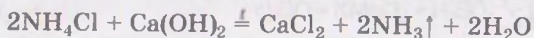


Щелочи могут быть получены действием воды на металл или на оксид металла:



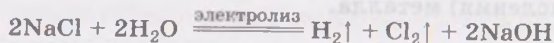
* С другими бескислородными основаниями (амины, пуриновые и пиримидиновые основания) вы познакомитесь в курсе органической химии.

Бескислородное основание — аммиак — получают реакцией обмена между солью аммония и щелочью, например слабым нагреванием хлорида аммония с гидроксидом кальция:

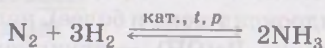


Это известная вам качественная реакция на ион NH_4^+ : выделяющийся аммиак определяют по запаху или посинению влажной лакмусовой бумажки.

В промышленности щелочи получают электролизом водных растворов солей:



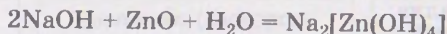
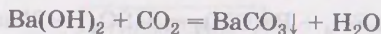
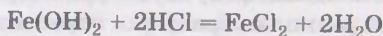
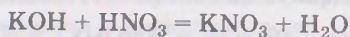
Аммиак синтезируют из азота и водорода*:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

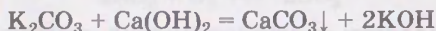
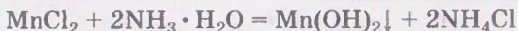
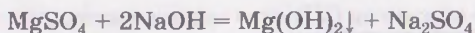
1. Водные растворы щелочей и аммиака изменяют окраску индикаторов. Нерастворимые основания на индикаторы практически не действуют (исключение — $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

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 и раствор аммиака реагируют с растворимыми солями, если образуется нерастворимое в воде новое основание или нерастворимая соль:

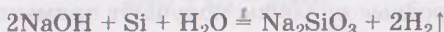
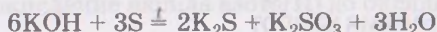
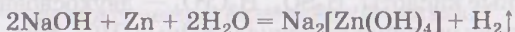
* Производство аммиака рассмотрено в главе IX «Химия и химическая технология».



4. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:



5. Щелочи взаимодействуют с некоторыми металлами (бериллий, цинк, алюминий, олово, свинец), образуя комплексные соли, и с неметаллами (галогены, сера, кремний):



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** Гидроксид марганца(II) можно получить при взаимодействии:
а) MnO и H_2O ; б) MnCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) MnCl_2 и KOH ; г) Mn и H_2O .
Напишите уравнение возможной реакции.
- Т 2.** Гидроксид лития *нельзя* получить при взаимодействии:
а) Li и H_2O ; б) LiCl и KOH ; в) Li_2O и H_2O ; г) Li_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
Напишите уравнения возможных реакций.
- Т 3.** Гидроксид натрия реагирует в растворе с каждым веществом набора:
а) Al_2O_3 , CO , CuCl_2 , HCl ; в) KNO_3 , ZnO , H_2SO_4 , CO_2 ;
б) Al_2O_3 , HNO_3 , SiO_2 , CuCl_2 ; г) CaO , HNO_3 , SO_2 , ZnO .
Напишите уравнения реакций гидроксида натрия с веществами этого набора.
4. К раствору, содержащему 32 г сульфата меди(II), прилили 250 г 8%-ного раствора гидроксида натрия. Какие вещества остались в растворе после того, как осадок отфильтровали? Рассчитайте их массы.
5. Массовые доли элементов в гидроксиде железа составляют: железа — 62,2%, кислорода — 35,6%, водорода — 2,2%. Определите формулу гидроксида железа.

КИСЛОТЫ



Кислоты — это соединения, состоящие из кислотных остатков и атомов водорода, способных замещаться атомами металлов с образованием солей.

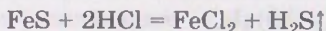
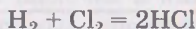
КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ

По числу атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, кислоты подразделяют на *одноосновные* (один атом водорода) и *многоосновные* (два атома водорода и более): HCl , HNO_3 — одноосновные кислоты, H_2SO_4 , H_2CrO_4 — двухосновные и т. д.

По составу различают *бескислородные* (HCl , HBr , H_2S и др.) и *кислородсодержащие* (HNO_3 , H_3PO_4 и др.) кислоты.

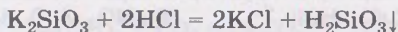
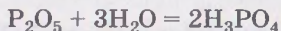
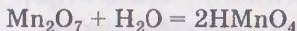
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТ

Бескислородные кислоты получают прямым синтезом или действием на соль более сильной или менее летучей кислотой:



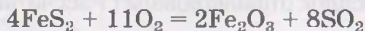
Полученные газообразные водородные соединения растворяют в воде.

Кислородсодержащие кислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой (кроме кремниевой кислоты) или действием на соль более сильной кислотой:



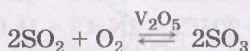
Получение серной кислоты в промышленности протекает в три стадии*:

первая — получение оксида серы(IV) обжигом серного колчедана (пирита), сульфидов цветных металлов (ZnS , PbS) или сжиганием серы:

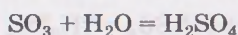


* Производство серной кислоты рассмотрено в главе IX «Химия и химическая технология».

вторая — окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI):

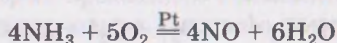


третья — получение серной кислоты. Оксид серы(VI) поглощается концентрированной серной кислотой, и образуется олеум ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$). Разбавляя олеум водой, получают кислоту необходимой концентрации. Упрощенно можно записать уравнение:

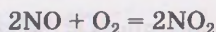


Получение азотной кислоты в промышленности также протекает в три стадии:

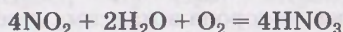
первая — каталитическое окисление аммиака:



вторая — окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV):



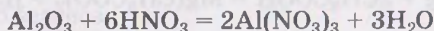
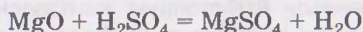
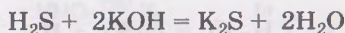
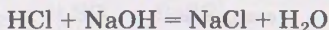
третья — поглощение оксида азота(IV) водой в присутствии избытка кислорода:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

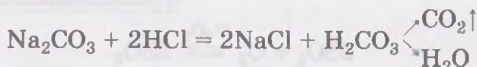
1. Растворы кислот изменяют окраску индикаторов.

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

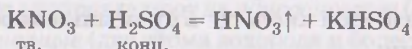
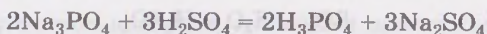


3. Кислоты вступают в реакции обмена с солями, если образующаяся соль относится к нерастворимым в воде и кислотах веществам или образующаяся кислота — к нерастворимым, слабым или непрочным кислотам:

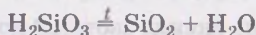
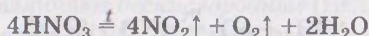




4. Сильные кислоты вытесняют более слабые или более летучие из их солей. Так, сильная и нелетучая серная кислота вытесняет слабую (H_3PO_4) или летучую (HNO_3) кислоты из их солей. Например:

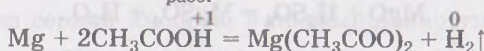
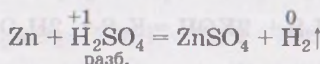
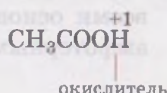
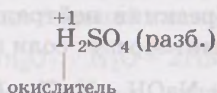
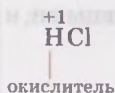


5. Некоторые кислоты при нагревании разлагаются:

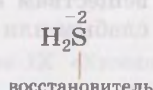
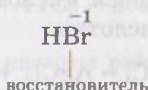
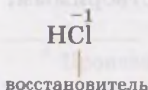


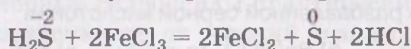
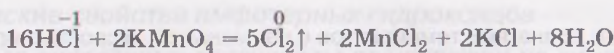
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

Кислоты вступают в окислительно-восстановительные реакции. Бескислородные и кислородсодержащие кислоты в своем составе содержат атомы водорода в максимальной степени окисления, поэтому они проявляют *окислительные свойства* и взаимодействуют (за исключением азотной и концентрированной серной кислот) с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений *до водорода*, с образованием соли и выделением водорода:

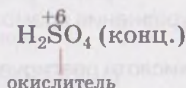
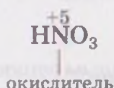


Анионы бескислородных кислот проявляют *восстановительные свойства* за счет атома элемента, образующего кислоту, в минимальной степени окисления:



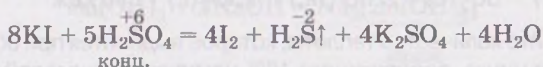
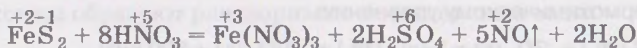


Из курса химии 9 класса вам известно, что азотная и концентрированная серная кислоты — сильные окислители за счет элемента, образующего кислотный остаток. Анионы данных кислот содержат атомы азота и серы в максимальных степенях окисления:



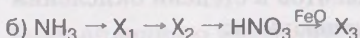
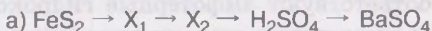
Кислоты, которые проявляют окислительные свойства за счет элемента, образующего кислотный остаток, называют **кислотами-окислителями**. Эти кислоты окисляют многие сложные и простые вещества.

Окисление сложных веществ:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В тексте параграфа указаны два признака классификации кислот. Укажите еще три признака, по которым можно классифицировать кислоты. Ответ подтвердите примерами.
2. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



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

Т 3. Аммиак *нельзя* осушать с помощью:

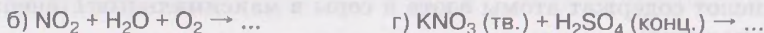
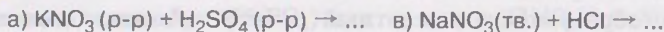
- а) натронной извести; в) KOH (тв.);
б) H_2SO_4 (конц.); г) CaO (тв.).

* Окисление простых веществ (металлов и неметаллов) рассмотрено в главах VII и VIII.

Т 4. При комнатной температуре с наименьшей скоростью протекает реакция между разбавленной серной кислотой и:

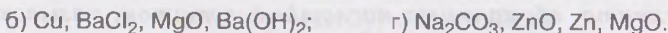
- а) Na_2CO_3 (р-р); б) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (р-р); в) Mg ; г) KOH (р-р).

Т 5. Азотную кислоту можно получить по схемам:



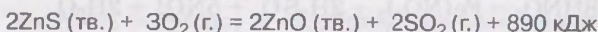
Напишите уравнения возможных реакций.

Т 6. Серная кислота реагирует в растворе с каждым веществом набора:



Напишите уравнения реакций серной кислоты с веществами этого набора.

7. По термохимическому уравнению

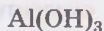


рассчитайте количество теплоты, которое выделится при обжиге 200 кг сульфида цинка, содержащего 18% негорючих примесей.

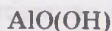
§ 54

АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды. Амфотерные гидроксиды элементов в степени окисления +3 существуют как в *орто*-, так и *мета*формах:

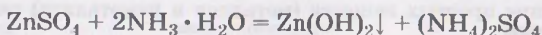


ортогидроксид
алюминия



метегидроксид
алюминия

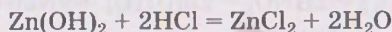
Наилучший способ получения амфотерных гидроксидов — взаимодействие соли с раствором аммиака, который является слабым основанием (в избытке щелочей амфотерные гидроксиды растворяются):



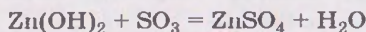
Химические свойства амфотерных гидроксидов

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:



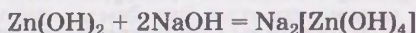
катион



катион

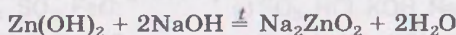
2. Как кислоты они взаимодействуют с основаниями и основными оксидами, образуя соли *анионного* типа.

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

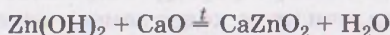


анион

При сплавлении со щелочами и основными оксидами образуют средние соли:

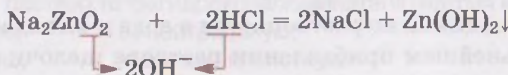


анион

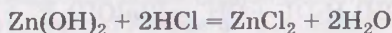


анион

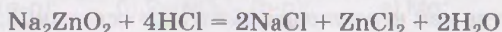
Соли анионного типа устойчивы в щелочной среде, при подкислении растворов они разрушаются:



При добавлении избытка кислоты образовавшийся гидроксид цинка как основание взаимодействует с ней:

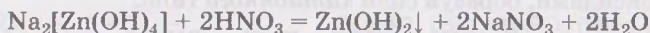


Если просуммировать два последних уравнения, то получим уравнение взаимодействия цинката натрия с избытком кислоты:

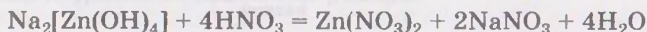


избыток

Аналогично происходит и разрушение комплексных солей:

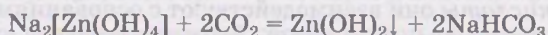


недостаток

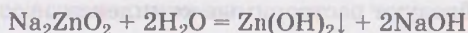


избыток

Подобные соли разрушаются даже такой слабой кислотой, как угольная:



Средние соли в растворе подвергаются полному гидролизу:

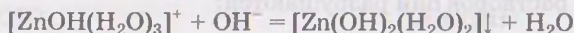
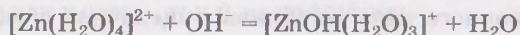


3. Амфотерные гидроксиды при нагревании разлагаются:



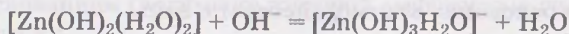
Рассмотрим более подробно процессы, протекающие при постепенном прибавлении избытка раствора щелочи к раствору соли цинка.

Вам известно, что катион цинка в водных растворах находится в виде аквакомплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. При постепенном прибавлении раствора щелочи происходит замена молекул воды в комплексе на гидроксогруппы, т. е. переход от *аквакомплексов* к *гидрохсокомплексам*:



Гидроксид цинка не растворяется в воде и выпадает в осадок.

При дальнейшем прибавлении раствора щелочи снова образуются комплексные ионы, но уже не катионы, а анионы, и осадок растворяется:



Таким образом, амфотерность гидроксида (и оксида) цинка обусловлена возможностью существования ионов цинка в водном растворе в составе как катионов, так и анионов. Состав этих ионов зависит от кислотности среды.



Лабораторный опыт 12

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 веществ, в кратком ионно-молекулярном виде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Опишите явления, которые последовательно будут протекать при постепенном приливании избытка раствора щелочи к раствору соли алюминия, а затем — избытка соляной кислоты к полученному раствору. Напишите краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

Т 2. Гидроксид алюминия реагирует в присутствии воды с каждым веществом набора:

а) HCl , MgSO_4 , SO_3 , FeO ;

в) SO_3 , HCl , KOH , Na_2O ;

б) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HCl , P_2O_5 , CO ;

г) FeO , HNO_3 , KOH , NaCl .

Напишите уравнения реакций гидроксида алюминия с веществами этого набора.

3. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:

а) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;

б) $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$.

Для схемы б напишите краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

Т 4. Водный раствор тетрагидроксоалюмината(III) натрия имеет среду:

а) щелочную;

в) нейтральную;

б) кислотную;

г) сильно кислотную.

5. Напишите уравнение реакции между хлоридом цинка и тетрагидроксоцинкатом натрия.

6. Оксид цинка массой 40,5 г обработали раствором объемом 250 см³ ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) с массовой долей серной кислоты 20%. Какие вещества находятся в растворе? Рассчитайте их массы.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СХЕМ



Задача. Вычислите массу пирита (серного колчедана), требуемого для получения 1 кг 100%-ной серной кислоты.

Дано:

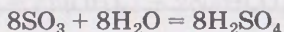
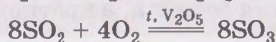
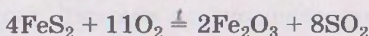
$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ кг}$$

Найти:

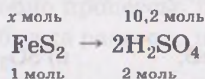
$$m(\text{FeS}_2)$$

Решение

Получение серной кислоты из FeS_2 протекает в три стадии:



Для решения данной задачи достаточно знать отношение количества вещества исходного реагента (FeS_2) к количеству вещества конечного продукта (H_2SO_4). В связи с этим расчеты по промежуточным стадиям не нужны. Получение серной кислоты можно представить в виде *стехиометрической схемы*:



1. Находим количество вещества H_2SO_4 :

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}; \quad \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 10,2 \text{ моль.}$$

2. Определяем массу серного колчедана. Согласно стехиометрической схеме:

$$\nu(\text{FeS}_2) : \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 2 \Rightarrow \nu(\text{FeS}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2};$$

$$\nu(\text{FeS}_2) = \frac{10,2 \text{ моль}}{2} = 5,1 \text{ моль.}$$

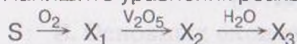
Тогда

$$m(\text{FeS}_2) = \nu(\text{FeS}_2) \cdot M(\text{FeS}_2); \quad m(\text{FeS}_2) = 5,1 \text{ моль} \cdot 120 \text{ г/моль} = 612 \text{ г, или } 0,612 \text{ кг.}$$

Ответ: $m(\text{FeS}_2) = 612 \text{ г, или } 0,612 \text{ кг.}$

1. Вычислите массу серной кислоты, полученной при обжиге 15 кг пирита, содержащего 20% примесей.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



Вычислите массу продукта X_3 , который образуется по вышеуказанной схеме при сжигании 128 кг технической серы, содержащей 25% примесей.

3. Определите объем аммиака (н. у.), необходимого для получения 200 кг раствора с массовой долей азотной кислоты 63%.

§ 56

КЛАССИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ. СРЕДНИЕ СОЛИ

КЛАССИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ

Соли — это продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или продукты полного или частичного замещения гидроксид-ионов в составе основания кислотными остатками.

В зависимости от состава катионов и анионов различают *средние, кислые, основные, двойные, комплексные и смешанные соли* (схема 7).

Схема 7

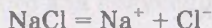
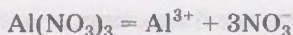
Классификация солей



Средние соли — это продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на металл или продукты полного замещения гидроксид-ионов в составе основания кислотными остатками. Средние соли содержат ионы металла и кислотные остатки (Na_2SO_4 , CaCO_3).



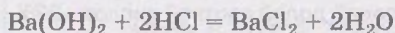
В свете теории электролитической диссоциации *средние соли* — это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:



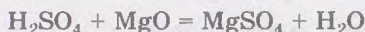
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ СОЛЕЙ

Средние соли образуются при взаимодействии:

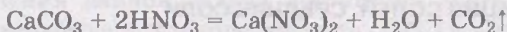
1. Оснований с кислотами (реакция нейтрализации):



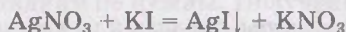
2. Кислот с основными оксидами:



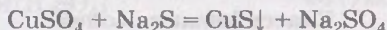
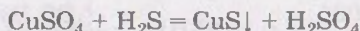
3. Солей с кислотами:



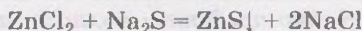
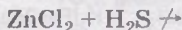
4. Двух различных солей:



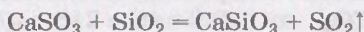
Соли AgCl , AgBr , AgI , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , BaSO_4 , CuS , PbS , HgS , Ag_2S *нерастворимы как в воде, так и в растворах кислот, которые являются окислителями за счет ионов водорода*. Такие соли осаждаются при действии на раствор соли как кислоты, так и другой соли:



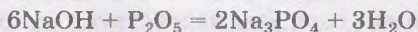
Соли FeS , MnS , ZnS , BaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , MgCO_3 *нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах*. Эти соли осаждаются только при взаимодействии двух различных солей и не осаждаются кислотами:



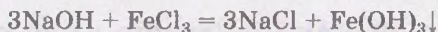
5. Солей с кислотными оксидами (кислотный оксид должен быть менее летуч, чем образующийся в ходе реакции):



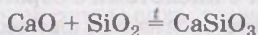
6. Оснований с кислотными оксидами:



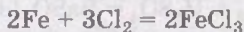
7. Оснований с солями:



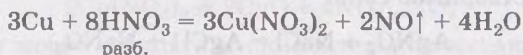
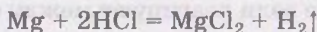
8. Основных оксидов с кислотными:



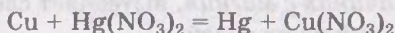
9. Металлов с неметаллами:



10. Металлов с кислотами:



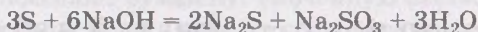
11. Металлов с солями:



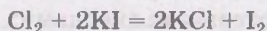
12. Металлов (Zn, Al, Be, Sn, Pb) с расплавами щелочей:



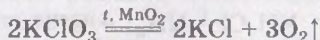
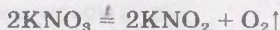
13. Неметаллов со щелочами. Галогены (исключение — фтор) и сера взаимодействуют со щелочами, образуя одновременно две соли — бескислородной и кислородсодержащей кислот:



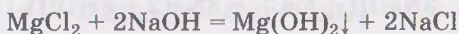
14. Неметаллов с солями:



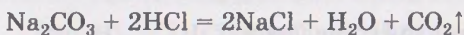
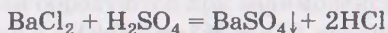
15. При нагревании некоторых солей кислородсодержащих кислот образуются новые соли с меньшим содержанием кислорода или вообще не содержащие его:



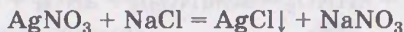
1. Растворимые соли взаимодействуют со щелочами с образованием соли и основания, если один из продуктов реакции нерастворим:



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



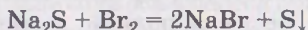
3. Растворимые соли реагируют между собой, если образуется нерастворимая соль:



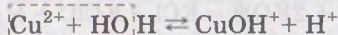
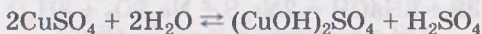
4. Растворимые соли взаимодействуют с металлами. Каждый металл, начиная с магния, вытесняет следующие за ним в ряду напряжений из их солей:



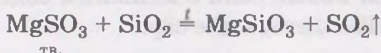
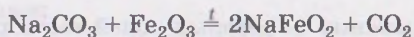
5. Растворимые соли бескислородных кислот взаимодействуют с некоторыми неметаллами. Более активный неметалл вытесняет менее активный из его соли:



6. Соли взаимодействуют с водой (гидролизуются):

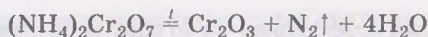


7. Некоторые соли при нагревании реагируют с нелетучими кислотными или амфотерными оксидами:

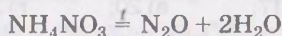


8. Некоторые соли при нагревании разлагаются:

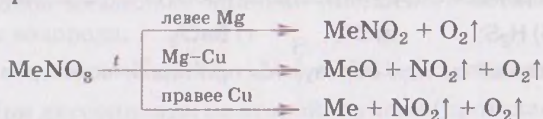




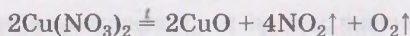
Нитрат аммония разлагается с образованием оксида азота(I):



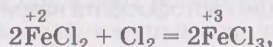
Продукты разложения солей азотной кислоты зависят от положения металла, образующего соль, в электрохимическом ряду напряжений:



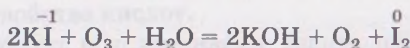
Например:



9. Соли могут вступать в окислительно-восстановительные реакции как за счет катиона:



так и за счет аниона:

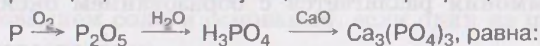


Последнюю реакцию используют для обнаружения озона, хлора и других веществ-окислителей, содержащихся в воздухе. Для этого применяют бумажку, смоченную растворами иодида калия и крахмала. Если в воздухе содержится окислитель, то в результате выделения свободного иода и его взаимодействия с крахмалом бумажка тотчас синеет.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как одним реактивом распознать растворы силиката, карбоната, сульфида и сульфата натрия? Напишите уравнения реакций в кратком ионно-молекулярном виде.
2. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие семь способов получения сульфата магния.

- Т 3.** Общая сумма коэффициентов во всех молекулярных уравнениях реакций, соответствующих схеме превращений



- а) 15; б) 17; в) 20; г) 26.

- 4.** Объясните, почему хлорид кальция реагирует с карбонатом натрия, но не реагирует с угольной кислотой (с водой, насыщенным углекислым газом).

- Т 5.** Для удаления примеси CuSO_4 из раствора FeSO_4 следует добавить:

- а) NaOH ; б) H_2S ; в) Zn ; г) BaCl_2 .

- 6.** Основной и кислотный оксиды образуются при термическом разложении соли:

- а) NaNO_3 ; б) KClO_3 ; в) NH_4Cl ; г) MgCO_3 .

Напишите уравнения реакций разложения приведенных солей.

- 7.** Для осаждения всего цинка из 300 см^3 0,1 М раствора хлорида цинка потребовалось 200 см^3 раствора ортофосфата натрия. Определите молярную концентрацию ортофосфата натрия в растворе.

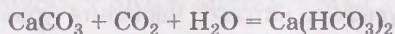
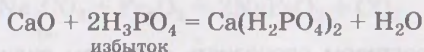
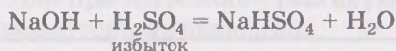
§ 57

КИСЛЫЕ СОЛИ

Кислые соли — это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот на металл.

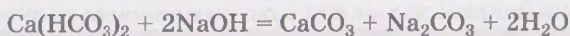
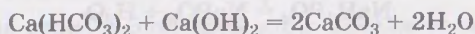
Кислые соли содержат кислотные остатки, в состав которых входит водород, например: NaHSO_4 , KH_2PO_4 .

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

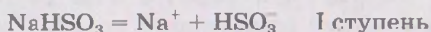


Кислую соль можно перевести в среднюю. Для этого ее нужно нейтрализовать. При нейтрализации тем же основанием, которое образует данную соль, получают одну среднюю соль, а при

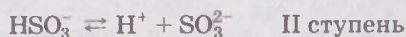
нейтрализации другим основанием — две средние соли. Для перевода кислой соли в среднюю *предпочтительнее брать растворимое основание*:



Кислые соли диссоциируют *ступенчато*. По первой ступени диссоциация идет по типу сильного электролита с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка, содержащих ионы водорода:



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

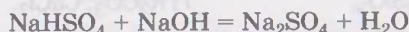


Следовательно, при диссоциации кислой соли в растворе образуются *положительные ионы двух видов*: катионы металла и катионы водорода. *Кислые соли*, как правило, *растворимы в воде*.

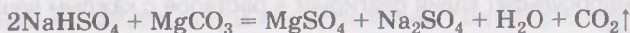
Химические свойства кислых солей в отличие от свойств средних солей обусловлены наличием не только катионов металла, но и катионов водорода. Поэтому они проявляют свойства средних солей и свойства кислот.

Катионы водорода обуславливают взаимодействие кислых солей:

1. Со щелочами:

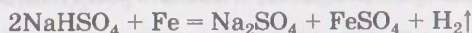


2. С солями:

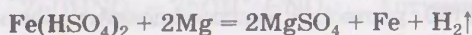


3. С металлами:

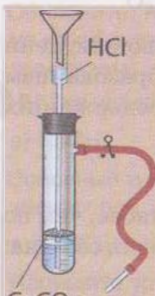
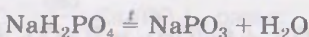
а) расположенными в электрохимическом ряду напряжений до водорода, но *правее* по отношению к металлу, образующему соль:



б) расположенными в электрохимическом ряду напряжений до водорода, но *левее* по отношению к металлу, образующему соль. В этом случае в реакцию вступает как катион металла, так и катион водорода:



4. При нагревании многие кислые соли разлагаются:



CaCO_3

Рис. 49.

Прибор для получения углекислого газа



Лабораторный опыт 13

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОЙ СОЛИ

Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора гидроксида кальция (известковой воды). Пропустите в раствор углекислый газ из аппарата, изображенного на рис. 49. 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.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Углекислый газ реагирует в растворе с каждым из пары веществ, формулы которых:

а) Na_2SO_4 , KOH ;

в) KNO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

б) Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 ;

г) K_2CO_3 , CaCl_2 .

Напишите уравнения реакций углекислого газа с этой парой веществ.

Т 2. Гидросульфат калия реагирует в растворе с каждым веществом набора:

а) Na_2S , Cu , BaCl_2 ;

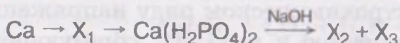
в) CO_2 , Fe , NaOH ;

б) HNO_3 , KOH , Zn ;

г) Na_2CO_3 , Mg , LiOH .

Напишите уравнения реакций для веществ этого набора.

3. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



4. Вычислите количество вещества гидросульфата натрия, который образуется при смешении 200 г раствора с массовой долей серной кислоты 12% и 100 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 8%.

ОСНОВНЫЕ, ДВОЙНЫЕ И СМЕШАННЫЕ СОЛИ

Основные соли — это продукты неполного замещения гидроксид-ионов в составе многокислотных оснований кислотными остатками.

Основные соли состоят из катионов металла, связанных с одним или несколькими гидроксид-ионами, и кислотных остатков: ZnOHNO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

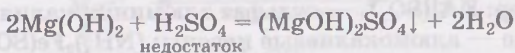
Названия основных солей образуют подобно названиям средних, но при этом к названию катионов добавляют часть слова *гидроксо-*, указывающую на наличие незамещенных гидроксид-ионов:

ZnOHNO_3 — нитрат гидроксоцинка

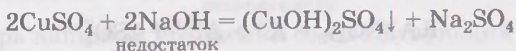
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нитрат дигидроксоалюминия

Основные соли получают:

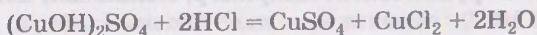
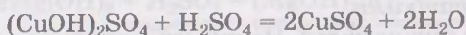
♦ действием *недостатка кислоты* на многокислотное основание:



♦ добавлением *недостатка щелочи* к раствору средней соли многокислотного основания:

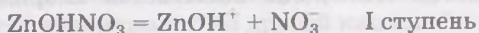


Основную соль можно *перевести* в среднюю. Для этого ее нужно нейтрализовать. При нейтрализации той же кислотой, которая образует данную соль, получают одну среднюю соль, а при нейтрализации другой кислотой — две средние соли:

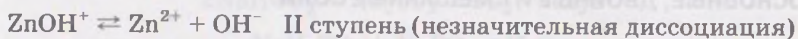


Основные соли диссоциируют *ступенчато*.

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 ZnOH^+ :

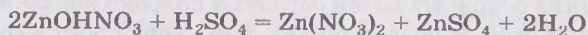


Таким образом, при диссоциации основной соли в растворе образуются отрицательные ионы двух видов: анионы кислотного остатка и гидроксид-анионы OH^- .

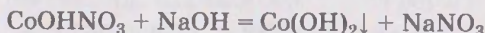
Большинство основных солей малорастворимы в воде.

Основные соли реагируют:

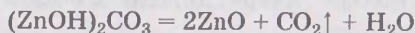
1. С кислотами:



2. Со щелочами:



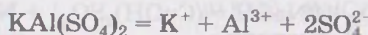
3. При нагревании некоторые основные соли разлагаются:



Двойные соли — это продукты замещения атомов водорода в молекуле многоосновной кислоты двумя разными металлами.

Например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат алюминия-калия, тривиальное название — алюмокалиевые квасцы; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат железа(II)-диаммония.

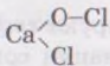
Двойные соли в растворах диссоциируют на катионы разных металлов и анионы кислотного остатка одного вида:



Все образовавшиеся в растворе ионы можно обнаружить с помощью соответствующих реакций.

Смешанные соли — это продукты замещения гидроксид-ионов в составе многокислотного основания двумя разными кислотными остатками.

Это редкая группа солей. Например, белильная, или хлорная, известь $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$



является кальциевой солью двух кислот — хлороводородной HCl и хлорноватистой HClO ; она называется хлорид-гипохлорит кальция.



Задание. Напишите уравнения реакций получения возможных солей при взаимодействии гидроксида магния и сернистой кислоты. Назовите соли. Напишите уравнения реакций, с помощью которых кислую и основную соли можно перевести в среднюю.

Решение

1. Сначала напомним уравнения диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SO_3 .

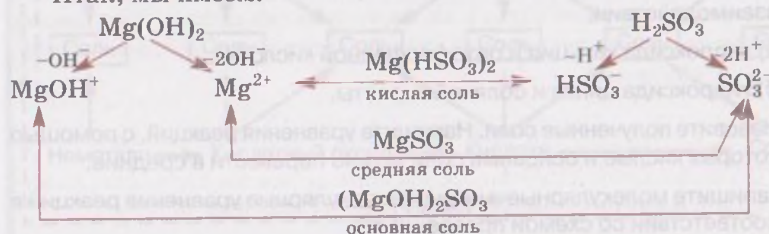
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$ I ступень. Гидроксокатион MgOH^+ образует основную соль

$\text{MgOH} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ II ступень. Катион Mg^{2+} образует среднюю соль

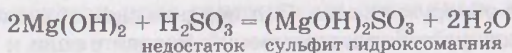
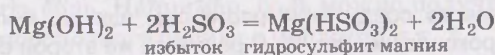
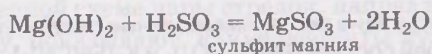
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ I ступень. Гидросульфит-анион HSO_3^- образует кислую соль

$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ II ступень. Сульфит-анион SO_3^{2-} образует среднюю соль

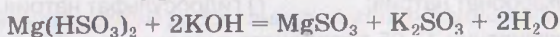
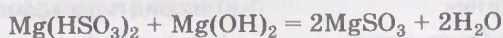
Итак, мы имеем:



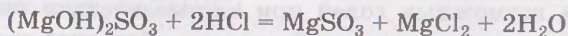
2. Теперь напомним уравнения соответствующих реакций:



3. Для перевода кислой соли в среднюю ее нужно нейтрализовать гидроксидом магния или другим основанием:



Для перевода основной соли в среднюю ее нужно нейтрализовать сернистой или какой-либо другой кислотой:



Лабораторный опыт 14

ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОЙ СОЛИ

В две пробирки налейте по 2–3 см³ 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

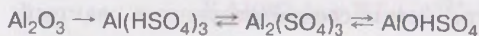
1. Напишите уравнения реакций получения возможных солей при взаимодействии:

а) гидроксида кальция и ортофосфорной кислоты;

б) гидроксида цинка и соляной кислоты.

Назовите полученные соли. Напишите уравнения реакций, с помощью которых кислые и основные соли можно перевести в средние.

2. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



3. Объясните следующие экспериментальные результаты исследования растворов солей состава $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При действии на раствор первого соединения раствором щелочи выпадает бурый осадок гидроксида железа(III). В растворе же второй соли ионы железа(III) не обнаруживаются. Подтвердите свои объяснения уравнениями диссоциации этих соединений. Назовите соли.



4. Для нейтрализации серной кислоты не может быть использовано вещество:

а) оксид магния;

в) хлорид гидроксомагния;

б) гидрокарбонат натрия;

г) гидросульфат натрия.

5. При прокаливании 11,05 г карбоната гидроксомеди(II) образовалось 7,95 г оксида меди(II), 2,2 г оксида углерода(IV) и 0,9 г воды. Определите формулу соли. Укажите ее тривиальное название.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ КЛАССАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Между классами неорганических соединений существует связь: из веществ одного класса можно получить вещества других классов (схема 8).

Связь между веществами, которые относятся к разным классам, называют *генетической* (от греч. *генезис* — происхождение).

Схема 8

Генетическая связь между классами неорганических соединений



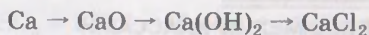
В приведенной схеме пары стрелок, направленных навстречу друг другу, показывают, какие реагенты нужно взять, чтобы получить соль. Например, соль можно получить при взаимодействии основного оксида с кислотой и т. д.

Выделяют три ряда генетически связанных веществ для металлов и один ряд — для неметаллов. В общем виде генетическую связь между простыми (металлы и неметаллы) и сложными (оксиды, гидроксиды и соли) веществами можно представить следующими схемами:

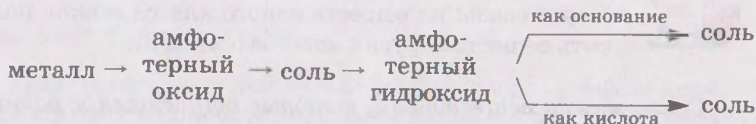
1. *Генетический ряд металлов, гидроксиды которых являются основаниями (щелочами):*

металл → основной оксид → основание (щелочь) → соль

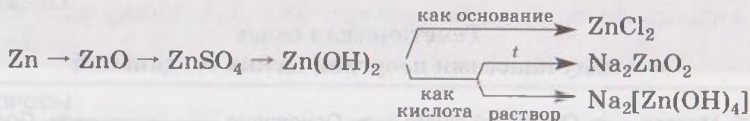
Например, генетический ряд кальция:



2. Генетический ряд металлов, которые образуют амфотерные гидроксиды:

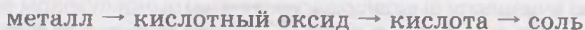


Например, генетический ряд цинка:

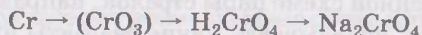


Оксид цинка с водой не взаимодействует, поэтому из него сначала получают соль, а затем гидроксид цинка. Так же поступают в том случае, если металлу соответствует нерастворимое основание.

3. Генетический ряд металлов, которые образуют кислотные гидроксиды:

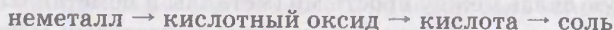


Например, генетический ряд хрома:



Оксид CrO_3 получают косвенным путем.

4. Генетический ряд неметаллов (неметаллы образуют только кислотные оксиды):



Например, генетический ряд фосфора:



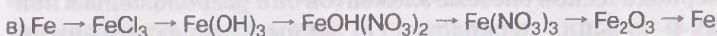
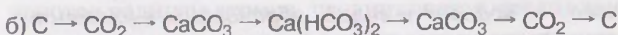
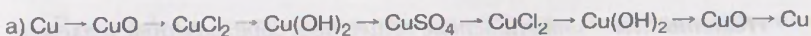
Переход от одного вещества к другому осуществляется с помощью химических реакций.

1. Из предложенных формул соединений:

BaCl_2 , NaHS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, N_2O_5 , Al_2O_3 , H_3PO_4 , MgO — выпишите отдельно формулы веществ, которые реагируют в растворе:

- а) с гидроксидом натрия;
- б) с серной кислотой;
- в) с гидроксидом натрия и серной кислотой.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



3. В растворе массой 300 г с массовой долей гидроксида калия 23,33% растворили весь газ, полученный при сжигании 28 л (н. у.) метана. Определите состав образовавшейся соли и ее массовую долю в растворе (%).

Неметаллы и их соединения

§ 60

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Неметаллы — это простые вещества, образованные *p*-элементами (исключение — водород и гелий, образованы *s*-элементами). В Периодической системе элементов они расположены в конце малых и больших периодов, т. е. занимают правый верхний угол (табл. 35).

Таблица 35

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

Свойства неметаллов обусловлены особенностями строения их атомов. Внешний электронный слой атомов неметаллов содержит 4–8 электронов (исключение составляют бор, водород, гелий).

Валентными являются электроны *s*- и *p*-подуровней внешнего энергетического уровня. Общее число их соответствует номеру группы, в которой расположен элемент.

Однако максимальная валентность атомов неметаллов может не соответствовать номеру группы, в которой расположен элемент. Так, вам известно, что для атомов неметаллов второго

периода максимальная валентность равна четырем, так как на внешнем уровне атомы 2 p -элементов имеют четыре валентные орбитали.

Максимальная положительная степень окисления соответствует номеру группы (исключение — кислород, фтор и гелий), а минимальная определяется по разности: номер группы — 8.

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

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).

Некоторые неметаллы в природе встречаются как в виде простых веществ, так и в виде соединений (кислород, азот, сера, углерод), другие — только в виде соединений.

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 элементам-органогенам («рождающим» органические вещества: белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты) относятся кислород (на его долю приходится около 60% массы тела человека), углерод, во-

дород, азот, фосфор и сера. В небольших количествах в организмах животных и растений содержатся фтор, хлор и иод.

Способы получения неметаллов из их соединений в лабораторных и промышленных условиях представлены в табл. 36.

Таблица 36

Способы получения неметаллов

Неметалл	Способы получения	
	лабораторные	промышленные
Водород	<p>1. Взаимодействие металлов с растворами HCl, H₂SO₄:</p> $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ <p>2. Электролиз воды:</p> $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ или } \text{NaOH}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$	<p>1. Электролиз воды</p> <p>2. Конверсия метана:</p> $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ni, } t} 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ <p>3. Конверсия углерода:</p> $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CO} + \text{H}_2$ <p style="text-align: center;">водяной газ</p> $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Fe}_2\text{O}_3, 400-450^\circ\text{C}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ <p>4. Разложение метана:</p> $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Ni, Fe, } 800^\circ\text{C}} \text{C} + 2\text{H}_2\uparrow$ <p>5. Выделение из коксового газа</p>
Кислород	<p>Разложение солей кислородсодержащих кислот:</p> $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t, \text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$	<p>1. Электролиз воды</p> <p>2. Фракционная перегонка жидкого воздуха: азот ($t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$) испаряется, а кислород ($t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$) остается в жидком состоянии</p>
Хлор	<p>Взаимодействие хлороводородной кислоты с окислителями:</p> $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{Cl}_2\uparrow + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ $14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ $6\text{HCl} + \text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2\uparrow + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	<p>Электролиз концентрированного раствора хлорида натрия:</p> $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$

Неметалл	Способы получения	
	лабораторные	промышленные
Бром, иод	Окисление бромидов и иодидов различными окислителями: $2\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $10\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{I}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	Окисление бромидов и иодидов природных вод (буровых, сопутствующих нефтяным месторождениям) хлором: $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{NaCl}$
Азот	Разложение солей аммония: нитрита: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{\quad} \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ дихромата: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\quad} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	Фракционная перегонка жидкого воздуха
Сера	Восстановление оксида серы(IV) сероводородом: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	1. Нагревание серного колчедана (пирита) без доступа воздуха: $\overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-1}{\text{S}}_2 \xrightarrow{\quad} \overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{S}} + \overset{0}{\text{S}}$ 2. Восстановление оксида серы(IV) (побочный продукт металлургической и коксовой промышленности) углеродом и сероводородом: $\text{SO}_2 + \text{C} \xrightarrow{\quad} \text{CO}_2 + \text{S}$ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
Фосфор		Прокаливание в электропечах смеси фосфорита или апатита (основной компонент — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) с песком и углем: $2\text{Ca}_3(\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_4)_2 - 10\overset{0}{\text{C}} + 6\overset{0}{\text{SiO}}_2 \xrightarrow{\quad} = 6\overset{0}{\text{CaSiO}}_3 + \overset{+2}{\text{P}}_4 + 10\overset{+2}{\text{CO}}\uparrow$
Кремний	Восстановление оксида кремния магнием или алюминием в электропечах: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{\quad} \text{Si} + 2\text{MgO}$ $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{\quad} 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1. Восстановление оксида кремния коксом в электропечах: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\quad} \text{Si} + 2\text{CO}\uparrow$ 2. Восстановление тетрахлорида кремния парами цинка: $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \xrightarrow{\quad} \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** В основном состоянии наибольшее число неспаренных электронов в атоме:
а) хлора; б) кремния; в) фосфора; г) серы.
- Т 2.** Все галогены могут проявлять в соединениях степень окисления:
а) +5; б) +1; в) +7; г) -1.
- Т 3.** Электронная формула аниона $\text{Э}^{2-} \dots 3s^2 3p^6$ отвечает элементу:
а) сере; б) хлору; в) углероду; г) фосфору.
- Т 4.** Электронную конфигурацию, одинаковую с конфигурацией атомов аргона, имеет частица:
а) Mg^{2+} ; б) S^{2-} ; в) Cl^0 ; г) Ti^{2+} .
- Т 5.** Водород в промышленности *не получают* по схеме:
а) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}}$;
в) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t}$; г) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t}$.
- 6.** Определите объем 2 М соляной кислоты, израсходованной на взаимодействие с оксидом марганца(IV), если известно, что выделившийся при этом хлор вытеснил из раствора иодида калия 25,4 г иода.
- 7.** Рассчитайте объем водорода (н. у.), который можно получить из 200 см³ воды:
а) электролизом; б) действием натрия.
- 8.** Вычислите массу фосфорита, содержащего 62 % фосфата кальция, необходимого для получения 124 кг фосфора. Определите массу углерода, который будет израсходован для этой цели.

§ 61

СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

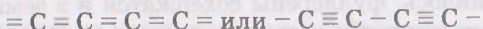
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

Как вы знаете, молекулы простых веществ — неметаллов могут быть одноатомными (благородные газы), двухатомными (галогены, кислород, азот и водород), а также содержать большее число атомов (озон O_3 , фосфор P_4 , сера S_8). Атомы некоторых неметаллов (углерод, кремний, фосфор, сера) способны образовывать

цепи. Например, атомы углерода образуют цепи практически неограниченной длины, кремния — короткие (до шести атомов). Такие неметаллы, как сера, углерод, кремний, фосфор, кислород, существуют в виде нескольких аллотропных модификаций. Так, фосфор бывает белый, красный и черный; углерод известен в виде алмаза и графита (рис. 50а, б).

Помимо известных вам алмаза и графита существуют и другие аллотропные модификации углерода — карбин и фуллерены (рис. 50в).

Карбин представляет собой белое кристаллическое вещество (иногда встречается в графите в виде белых прожилок) или мелкокристаллический черный порошок. Кристаллическая решетка его построена из линейных углеродных цепочек двух видов:



Впервые карбин был получен синтетически, а уже позднее найден в природе. По электрической проводимости карбин занимает промежуточное положение между алмазом (диэлектрик) и графитом (проводник): он полупроводник. Карбин обладает рядом свойств, весьма ценных для использования в медицине: отсутствием токсичности, высокой биологической совместимостью. Это делает его перспективным для применения в реконструктивной хирургии, урологии, стоматологии.

Фуллерены — семейство веществ, состоящих из сферообразных или эллипсоидных молекул, построенных из пяти- и шестиугольников, которые образованы атомами углерода. Состав молекул отвечает формулам C_{60} , C_{70} , C_{76} и др. Обнаружены молекулы, содержащие до двухсот атомов углерода. Фуллерены

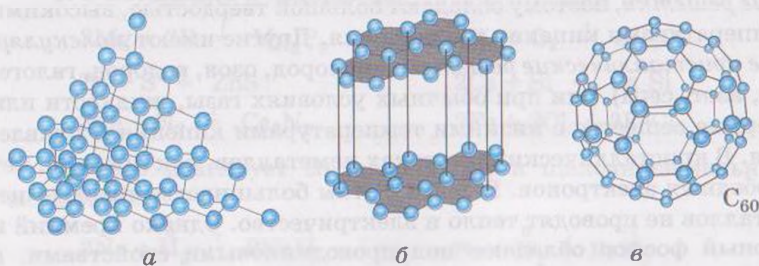


Рис. 50. Кристаллическая структура некоторых аллотропных модификаций углерода: а — алмаза; б — графита; в — фуллерена

синтезированы из графита в 80-х гг. прошлого века. Наиболее устойчивое вещество состоит из сферических молекул C_{60} , по форме напоминающих футбольный мяч (см. рис. 50а). В незначительных количествах фуллерены образуются при переходе газообразного углерода в твердое состояние. С момента открытия и по настоящее время проводятся многочисленные исследования по получению фуллеренов, описанию их структур и свойств. В 1996 г. ученые, открывшие их, были удостоены Нобелевской премии по химии.

Фуллерены представляют собой твердые кристаллические вещества. В отличие от других аллотропных модификаций углерода — алмаза, графита и карбина — они растворимы в органических растворителях, при этом образуются ярко окрашенные растворы.

Как выяснилось, фуллерены содержатся и в земных породах. Правда, это стало известно уже после их открытия. Считают, что наиболее богаты фуллеренами шунгитовые породы, залежи которых находятся в Карелии. Именно в карельских шунгитах были впервые обнаружены земные фуллерены. В настоящее время с этой особенностью шунгитов связывают целебное действие открытых в 1714 г. марциальных вод, которыми лечился еще Петр Великий (поселок Марциальные воды находится в 50 км от Петрозаводска).

При обычных условиях неметаллы находятся в разных агрегатных состояниях: *газообразном* (водород, кислород, азот, фтор, хлор, неон, 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, озон, водород, галогены, азот, сера), 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 интенсивность окраски усиливается: фтор — светло-зеленый газ, хлор — желто-зеленый газ, бром — красно-бурая жидкость, йод — темно-фиолетовые кристаллы.

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

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

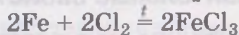
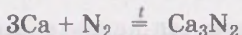
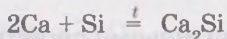
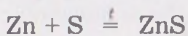
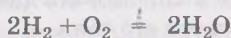
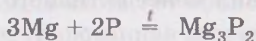
В окислительно-восстановительных реакциях неметаллы могут выступать как *в роли окислителей*, так и *в роли восстановителей* в зависимости от того, с каким веществом они вступают во взаимодействие (исключение — *фтор* и некоторые *благородные газы*). Такие неметаллы, как кислород, азот, хлор, бром, являются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

При взаимодействии с металлами неметаллы, как правило, образуют соединения с ионным видом связи (CaO , MgCl_2), с другими неметаллами — соединения с ковалентными полярными связями (SO_2 , PCl_3 , CS_2).

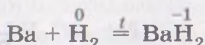
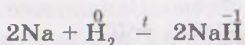
Окислительные свойства

Неметаллы как окислители реагируют:

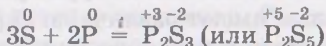
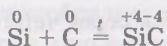
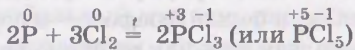
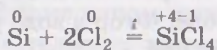
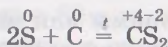
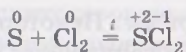
1. С металлами и водородом:



Водород реагирует со щелочными и щелочно-земельными металлами:

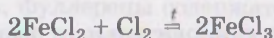
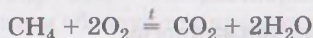
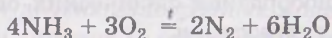


2. С неметаллами, атомы которых имеют более низкое значение электроотрицательности:

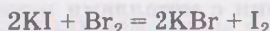


Хлор не реагирует непосредственно с кислородом, азотом и углеродом.

3. С некоторыми сложными веществами:

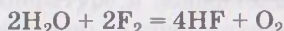


Одни неметаллы (более сильные окислители) способны вытеснять другие (слабые окислители) из растворов их солей. Так, вам известно, что каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлом и водородом:



При взаимодействии иода с бромидом калия бром не выделяется.

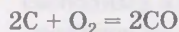
Такой сильный окислитель, как фтор, вытесняет даже кислород из воды:



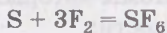
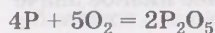
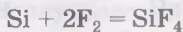
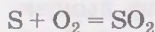
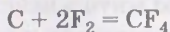
Вода горит во фторе красивым голубым пламенем, поэтому фтор нельзя использовать для вытеснения менее активного галогена из раствора его соли.

Восстановительные свойства

1. Неметаллы как восстановители реагируют с другими неметаллами, атомы которых более электроотрицательны:



недостаток

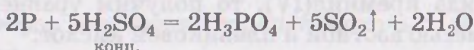
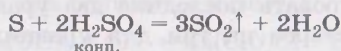
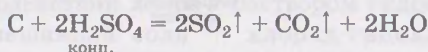




Галогены (за исключением фтора) непосредственно с кислородом не реагируют. Кислородные соединения галогенов получают косвенным путем.

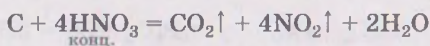
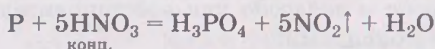
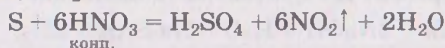
2. Углерод, сера, фосфор и другие неметаллы взаимодействуют с кислотами-окислителями (азотная и концентрированная серная).

Концентрированная серная кислота восстанавливается при этом до оксида серы(IV):

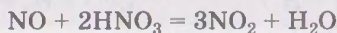


При окислении серы концентрированной серной кислотой оксид серы(IV) является продуктом и окисления, и восстановления.

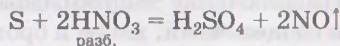
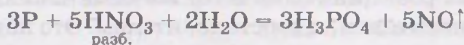
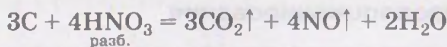
Азотная кислота окисляет серу, углерод, фосфор и другие неметаллы до соответствующих кислот, а степень восстановления азотной кислоты зависит от ее концентрации. Концентрированная азотная кислота, как правило, восстанавливается до оксида азота(IV) NO_2 :



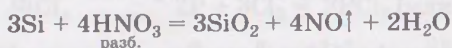
Восстановление концентрированной азотной кислоты только до оксида азота(IV) объясняется тем, что низшие оксиды азота концентрированная азотная кислота может окислить до NO_2 :



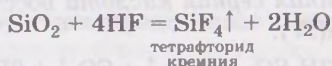
Разбавленная азотная кислота восстанавливается до оксида азота(II):



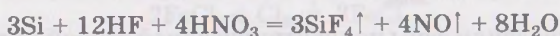
Кислоты-окислители не действуют на *кремний*, так как при контакте с ними на его поверхности образуется плотная оксидная пленка SiO_2 :



Эту пленку растворяет только фтороводородная (плавиковая) кислота:



Если просуммировать последние два уравнения (предварительно умножив второе на три для уравнивания количества вещества оксида кремния(IV)), то получим уравнение реакции кремния со смесью азотной и плавиковой кислот:

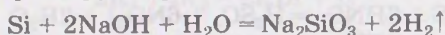


С избытком фтороводородной кислоты тетрафторид кремния образует гексафторосиликат(IV) водорода $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:

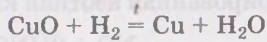
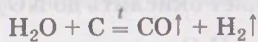
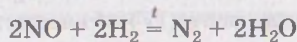
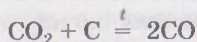
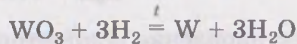
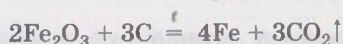
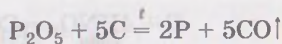
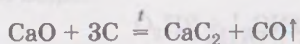


Следовательно, *кремний в отличие от других неметаллов взаимодействует только со смесью кислот HNO_3 и HF .*

3. Кремний реагирует с растворами щелочей:



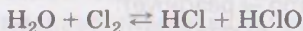
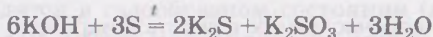
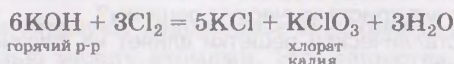
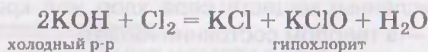
4. Для углерода и водорода как восстановителей характерно взаимодействие с оксидами:



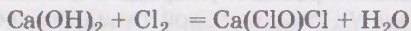
водяной газ

Реакции диспропорционирования

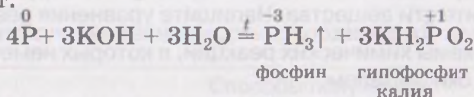
В некоторых реакциях один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Это наиболее характерно для галогенов (исключение — фтор), серы и белого фосфора при взаимодействии со щелочами, хлора и брома — с водой:



При взаимодействии хлора с раствором гидроксида кальция образуется смешанная соль — хлорид-гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ (хлорная или белильная известь):



Белый фосфор реагирует с горячей щелочью, образуя фосфин и гипофосфит:



Эту реакцию используют в лаборатории для получения фосфина.



Лабораторный опыт 15

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ИОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Поместите в пробирку 3–4 кристаллика иода, добавьте 1–2 см³ раствора гидроксида натрия или калия и при необходимости нагрейте. Как меняется цвет раствора?

Составьте уравнение реакции, коэффициенты расставьте методом электронного или электронно-ионного баланса.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Химические названия «карбин» и «фуллерен» описывают:
- а) изотопы; в) одно и то же вещество;
 - б) аллотропные модификации; г) разные вещества с одинаковым типом кристаллической решетки.

2. Какие из перечисленных веществ: сера, хлор, иод, кремний, углерод, азот, кислород — в твердом состоянии имеют:
- атомную кристаллическую решетку;
 - молекулярную кристаллическую решетку?
- Как тип кристаллической решетки влияет на физические свойства этих веществ?

3. С какими из перечисленных веществ: гидроксид натрия, магний, азотная кислота, фтор — реагирует:

а) азот; б) сера; в) кремний; г) хлор?

Напишите уравнения реакций, укажите окислитель и восстановитель для каждой реакции.

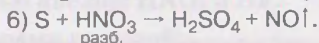
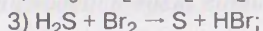
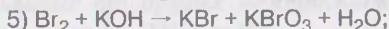
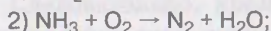
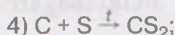
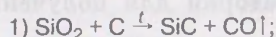
4. Напишите уравнения реакций углерода с алюминием, водородом, оксидом кремния(IV), фтором, серой, оксидом железа(III). Укажите, в каких реакциях углерод окислитель, а в каких — восстановитель.

5. Как, используя только три вещества, получить серу, иод, хлорид калия? Назовите эти вещества. Напишите уравнения реакций.

6. Выпишите схемы химических реакций, в которых неметалл:

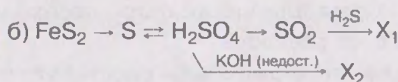
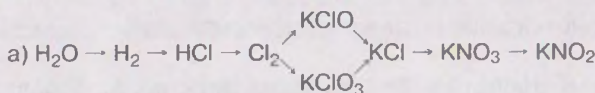
а) является окислителем;

б) проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

7. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



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

8. Смесь кремния, графита и карбоната кальция массой 34 г обработали раствором гидроксида натрия и получили 22,4 л газа (н. у.). При обработке такой же порции смеси соляной кислотой получили 2,24 л газа (н. у.). Определите массовый состав смеси.

9. Через 20 г раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 49% пропустили 2,24 л (н. у.) аммиака. Определите, какая образовалась соль и какова ее масса.

ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Неметаллы образуют водородные соединения с ковалентной полярной связью между атомами. Эти вещества при обычных условиях находятся в газообразном состоянии (исключение — вода), а в твердом имеют молекулярную кристаллическую решетку. В этих соединениях неметаллы проявляют минимальную степень окисления.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕМЕТАЛЛОВ

Водородные соединения неметаллов получают как прямым синтезом, так и косвенным путем (табл. 37).

Таблица 37

Способы получения водородных соединений неметаллов

Водородное соединение	Способы получения	
	лабораторные	промышленные
Фтороводород HF	Действие концентрированной серной кислоты на фторид кальция (флюорит): $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow[\text{конц.}]{t} 2\text{HF}\uparrow + \text{CaSO}_4$	
Хлороводород HCl	Действие концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow[\text{конц.}]{t} \text{HCl}\uparrow + \text{NaHSO}_4$	Синтез из простых веществ: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{HCl}$
Бромоводород HBr и иодоводород HI	Гидролиз галогенидов фосфора: $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}\uparrow$ $\text{PI}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HI}\uparrow$	Синтез из простых веществ: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{t} 2\text{HBr}$ —
Сероводород H ₂ S	Действие раствора серной кислоты на сульфиды: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$	Как побочный продукт при очистке нефти и природного газа
Аммиак NH ₃	Взаимодействие солей аммония со щелочами: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Синтез из простых веществ: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{кат.}]{t, \text{р.}} 2\text{NH}_3$

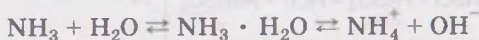
Водородное соединение	Способы получения	
	лабораторные	промышленные
Силан SiH_4	Взаимодействие силицидов металлов с водой (гидролиз) или кислотой: $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4\uparrow$ $\text{Ca}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4\uparrow$	
Фосфин PH_3	1. Взаимодействие фосфидов металлов с водой (гидролиз) или кислотой: $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ $\text{Mg}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$ 2. Взаимодействие белого фосфора с раствором щелочи: $4\text{P} + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{PH}_3\uparrow + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$	

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При рассмотрении свойств летучих водородных соединений неметаллов в соответствии с положением элементов, образующих их, в Периодической системе можно обнаружить общие закономерности.

Кислотно-основные свойства

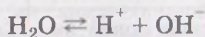
Водородные соединения неметаллов IV группы (CH_4 , SiH_4) не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями, практически не растворяются в воде. Из соединений, образованных элементами V группы, хорошо растворяется в воде только аммиак, его водный раствор представляет собой слабое основание — гидроксид аммония:



В отличие от аммиака фосфин PH_3 практически не растворяется в воде и не образует гидроксида фосфония.

При растворении в воде водородных соединений неметаллов VI и VII групп образуются соответствующие кислоты (исключение — вода): сероводородная H_2S , хлороводородная HCl .

Вода как типичное амфотерное вещество диссоциирует с образованием ионов H^+ и OH^- :



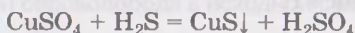
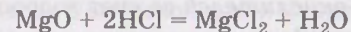
В периоде с увеличением зарядов ядер и уменьшением радиусов атомов (ионов) полярность связи Н—Э увеличивается, поэтому усиливаются кислотные свойства водных растворов водородных

соединений неметаллов. В главных подгруппах сверху вниз увеличиваются радиусы атомов (ионов), длина связи в молекулах. Следовательно, прочность связи Н-Э в этом же направлении уменьшается. Поэтому, например, в ряду $\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$ способность к диссоциации на ионы возрастает, т. е. сила кислот увеличивается:

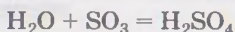
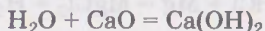
	H_2S	H_2Se	H_2Te
$K_{\text{д1}}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

По этой же причине в ряду $\text{NH}_3—\text{PH}_3—\text{AsH}_3$ способность к присоединению протона уменьшается, т. е. ослабляются основные свойства водородных соединений неметаллов.

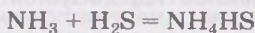
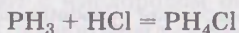
Водородные соединения неметаллов вступают в реакции, протекающие *без изменения степеней окисления атомов*. Так, соляная, сероводородная и другие кислоты обладают всеми общими свойствами кислот:



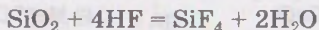
Вода как амфотерное вещество реагирует с основными и кислотными оксидами:



Водородные соединения неметаллов с противоположными свойствами могут взаимодействовать между собой:



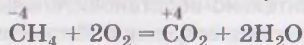
Особенность плавиковой кислоты — ее способность взаимодействовать с оксидом кремния(IV):

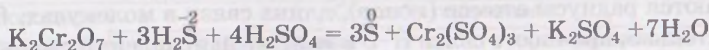


Поэтому *плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде*. Ее хранят в сосудах из парафина и полиэтилена.

Окислительно-восстановительные свойства

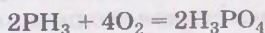
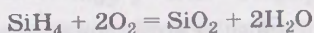
В окислительно-восстановительных реакциях водородные соединения неметаллов проявляют ярко выраженные *восстановительные свойства*, которые обусловлены наличием атомов неметалла в минимальной степени окисления, например:



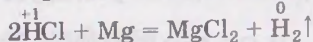
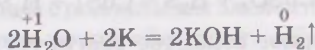


В периодах с увеличением атомного номера элементов (слева направо) устойчивость водородных соединений неметаллов повышается, а восстановительные свойства ослабевают.

В подгруппах устойчивость этих соединений возрастает снизу вверх, а восстановительные свойства — сверху вниз. Поэтому фтороводород наиболее устойчив, а силан и фосфин — активные восстановители, самовоспламеняющиеся на воздухе:



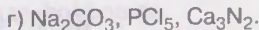
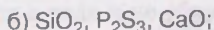
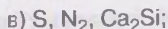
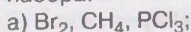
Водородные соединения неметаллов VI и VII групп могут выступать и в роли окислителей за счет водорода в максимальной степени окисления +1:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

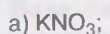
1. Составьте уравнения гидролиза сульфида натрия и селенида натрия. Какая из этих солей сильнее гидролизуется?

Т 2. Вода при обычных условиях реагирует с каждым веществом набора:

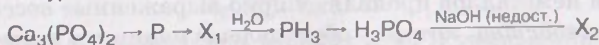


Напишите уравнения реакций для веществ этого набора.

Т 3. Валентность атома азота и степень его окисления численно совпадают в:

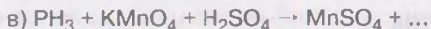
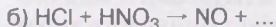
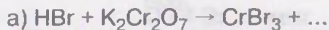


4. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



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

5. Закончите уравнения следующих реакций:



Расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.

6. Смесь, состоящую из 2,8 л азота и 5,6 л водорода, пропустили над катализатором. Для поглощения образовавшегося аммиака потребовалось 22,6 см³ раствора ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) с массовой долей азотной кислоты 16%. Вычислите объемные доли (%) компонентов газовой смеси после пропускания ее над катализатором (н. у.).

7. В сосуде объемом 2 л находится смесь сероводорода с избытком кислорода (н. у.). Продукты горения этой смеси растворили в воде, получив 220 г раствора с массовой долей кислоты 1%. Определите объемную долю (%) сероводорода в исходной смеси.

§ 63

ОКСИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ ГИДРОКСИДЫ

Неметаллы образуют с кислородом оксиды — соединения с ковалентной полярной связью между атомами. В твердом состоянии оксиды имеют преимущественно молекулярную кристаллическую решетку (CO_2 , SO_3 , NO и др.), оксид кремния SiO_2 — атомную. Одни оксиды при обычных условиях — газы (CO_2 , SO_2 , CO , NO_2 и др.), другие — твердые вещества (SiO_2 , P_2O_5 , N_2O_5 и др.), а некоторые — жидкости (H_2O , SO_3 и др.).

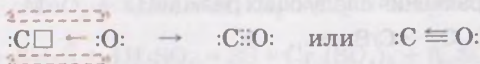
По химическим свойствам оксиды неметаллов подразделяют на две группы:

♦ *несолеобразующие* — CO , N_2O , NO , SiO ;

♦ *солеобразующие* — все остальные оксиды.

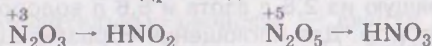


В молекуле оксида углерода(II) между атомами кислорода и углерода помимо двух связей, образованных по обменному механизму, имеется *третья связь*, образованная по донорно-акцепторному механизму. Кислород является донором электронной пары, углерод — акцептором:



КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Все солеобразующие оксиды неметаллов являются кислотными оксидами, и в качестве гидроксидов им соответствуют кислоты:



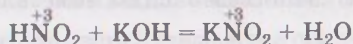
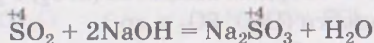
Вам известно (см. § 33), что:

- ♦ кислотный характер свойств оксидов и соответствующих им гидроксидов (кислот) возрастает в периодах слева направо, а в группах — снизу вверх;
- ♦ с увеличением степени окисления атома неметалла в ряду его оксидов и гидроксидов кислотные свойства усиливаются. Например:

Усиление кислотных свойств, повышение устойчивости			
+1	+3	+5	+7
HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
хлорноватистая кислота	хлористая кислота	хлорноватая кислота	хлорная кислота
$\text{Cl}(\text{OH})$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	$\text{ClO}_3(\text{OH})$
Усиление окислительной способности			

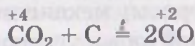
Соли приведенных кислот соответственно называются *гипохлориты, хлориты, хлораты и перхлораты*.

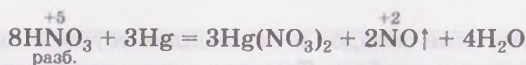
Оксиды и гидроксиды неметаллов вступают в реакции, протекающие *без изменения степени окисления*, в которых они проявляют все общие свойства кислотных оксидов и кислот, например:



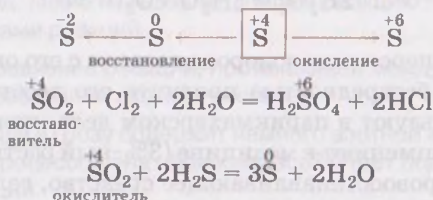
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В окислительно-восстановительных реакциях оксиды и соответствующие им кислоты, в молекулах которых атом неметалла имеет *максимальную* степень окисления, являются *окислителями*.



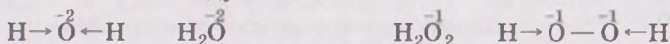


Оксиды и кислоты, в молекулах которых атом неметалла имеет промежуточную степень окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность, например:

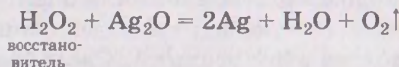
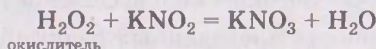
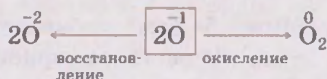


ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

По элементному составу к оксидам близки пероксиды, например известный вам пероксид водорода H_2O_2 (бытовое название — перекись водорода), пероксиды бария BaO_2 , натрия Na_2O_2 и др. Пероксиды, как и оксиды, представляют собой соединения двух элементов, один из которых — кислород. Но в оксидах атомы кислорода находятся в степени окисления -2 и не связаны между собой химическими связями, а в пероксидах — в степени окисления -1 и связаны между собой:

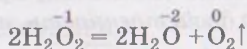


Атом кислорода в молекуле пероксида водорода находится в промежуточной степени окисления, поэтому пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Но окислительные свойства этого вещества выражены сильнее, чем восстановительные.

Разное строение оксидов и пероксидов обуславливает различия их химических свойств. Так, для пероксида водорода в отличие от воды характерна реакция диспропорционирования:



Применение пероксида водорода связано с его окислительной способностью и безвредностью продукта его восстановления — воды. Его используют в парикмахерском деле, для отбеливания меха, тканей, применяют в медицине (3% -ный раствор) как антисептическое и кровоостанавливающее средство, в сельском хозяйстве для протравливания семян, производстве ряда органических соединений.



Лабораторный опыт 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

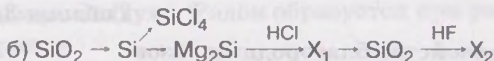
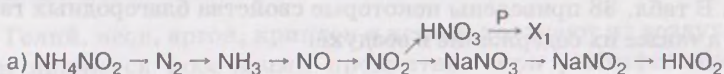
1. В пробирку налейте 1,5–2 см³ раствора иодида калия и подкислите его серной кислотой. С помощью пипетки прибавьте несколько капель 3% -ного раствора пероксида водорода. Что вы наблюдаете?

2. В пробирку налейте 1,5–2 см³ раствора пероксида водорода, затем добавьте немного (не более спичечной головки) оксида марганца(IV). Объясните наблюдаемое, отметьте роль оксида марганца(IV) в этой реакции.

3. В пробирку налейте 1,5–2 см³ разбавленного раствора перманганата калия и 1–1,5 см³ раствора серной кислоты, затем с помощью пипетки добавьте по каплям раствор пероксида водорода. Отметьте изменение окраски и выделение газа.

Составьте уравнения проведенных реакций, коэффициенты подберите методом электронного или электронно-ионного баланса. Укажите, какую функцию выполняет пероксид водорода в каждой из этих реакций. Сделайте обобщающий вывод об окислительно-восстановительных свойствах пероксида водорода.

1. Через склянки с водным раствором щелочи пропущены газы: оксид серы(VI), оксид углерода(II), хлор, оксид азота(IV), метан, кислород, сероводород. Какие из газов вступили в реакцию? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
2. Напишите уравнение реакции, протекающей между оксидом фосфора(III) и разбавленной азотной кислотой.
3. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких процессов она образовалась? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- Т 4. Окислительно-восстановительную двойственность проявляют все оксиды набора:
а) N_2O_5 , CO , SO_2 ; в) SO_2 , CO , NO ;
б) SO_3 , N_2O , P_2O_5 ; г) P_2O_3 , Cl_2O_7 , NO_2 .
Ответ подтвердите уравнениями реакций.
5. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



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

6. Смесь оксидов углерода объемом 6,72 л (н. у.) пропустили над раскаленным углем, в результате объем газовой смеси увеличился на 2,24 л. Определите объемную долю (%) каждого газа в исходной смеси.

§ 64

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Главную подгруппу VIII группы Периодической системы Д. И. Менделеева составляют элементы, образующие простые вещества — *благородные газы*: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Эти элементы завершают каждый период системы элементов, в их атомах заполненные внешние энергетические уровни. Все они, кроме атомов гелия, имеют на наружном

уровне восемь электронов. Электронная оболочка атома гелия состоит из двух электронов. Молекулы благородных газов *одноатомны*. Особенность строения и очень низкая химическая активность определили групповое название — благородные газы. Криптон, ксенон и радон с трудом образуют соединения с другими элементами. А для гелия, неона и аргона химических соединений не получено до настоящего времени. Сверху вниз в подгруппе, как и в других главных подгруппах, радиус атомов элементов увеличивается. Этим объясняется более высокая химическая активность криптона, ксенона и радона по сравнению с первыми членами группы благородных газов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Простые вещества — благородные газы при обычных условиях бесцветные, при электрическом разряде светятся: гелий — желтым, неон — красным, аргон — синим, криптон — зеленовато-лиловым, ксенон — фиолетовым, радон — ярко-белым светом. В табл. 38 приведены некоторые свойства благородных газов, а также их содержание в воздухе.

Таблица 38

Некоторые свойства благородных газов и их содержание в воздухе

Символ элемента	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в 1 л воды при 0°C , см^3	Содержание в воздухе, % (об.)
He	-269	-272	10	0,0005
Ne	-246	-249	14	0,0016
Ar	-186	-189	60	0,93
Kr	-153	-157	110	$\sim 10^{-4}$
Xe	-108	-112	242	$\sim 10^{-5}$
Rn	-62	-71	460	$\sim 6 \cdot 10^{-20}$

В ряду He—Rn температуры плавления и кипения повышаются, увеличивается также растворимость газов в воде и других растворителях.

Содержание гелия в воздухе невелико, но во Вселенной он занимает второе место по распространенности после водорода. Спектральный анализ показывает присутствие этого элемента во всех звездах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

До 60-х гг. XX в. считали, что благородные газы не могут образовывать химических соединений. Первые соединения ксенона были получены в 1962 г. канадским ученым Н. Барлеттом. В настоящее время прямым взаимодействием криптона, ксенона и радона с фтором получены фториды различного состава: KrF_2 , XeF_2 , KrF_4 , XeF_4 , RnF_4 и др. Непосредственно с кислородом ни один из благородных газов не взаимодействует. Соединения с другими элементами получают косвенным путем из фторидов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Гелий, неон, аргон, криптон и ксенон получают из воздуха. Они являются побочными продуктами при ректификации жидкого воздуха. Радон образуется при радиоактивном распаде радия.

Благородные газы имеют широкое применение.

Гелий используют для наполнения дирижаблей (в отличие от водорода он не огнеопасен). Растворимость гелия мало зависит от давления, поэтому его применяют для приготовления «гелиевого воздуха» (воздух, в котором азот частично или полностью заменен на гелий), используемого для подводных работ (он предотвращает возникновение кессонной болезни), а также для лечения астмы, удуший и других легочных заболеваний. Жидкий гелий — самая холодная жидкость. Его применяют во время исследований при сверхнизких температурах в качестве хладоносителя.

Неон используют для изготовления неоновых ламп, которые устанавливают на маяках, в различных приборах, используют в световых рекламках.

Аргон широко применяют в металлургии для создания инертной атмосферы. Его используют при горячей обработке титана,

ниобия, гафния, тория, щелочных металлов. Широко внедрен в практику метод дуговой электросварки в среде аргона.

Криптон и ксенон используют при производстве электроламп. Криптоновые и ксеноновые лампы благодаря их малой теплопроводности дают больше света при том же расходе электроэнергии и лучше выдерживают перегрузки. Ксенон широко применяют при рентгеноскопии головного мозга.

Радон хотя и радиоактивен, но в ультрамикродозах оказывает положительное влияние на центральную нервную систему, поэтому его используют в курортологии и физиотерапии (радоновые ванны).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите, из каких частиц состоит кристаллическая решетка твердого аргона. Каково агрегатное состояние аргона при обычных условиях и чем это объясняется?
2. Почему аргон является химически инертным веществом?

Металлы и их соединения

§ 65

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Более 80% известных элементов образуют простые вещества — металлы. К ним относятся *s*-элементы I и II групп (исключение — водород), все *d*- и *f*-элементы, а также *p*-элементы III группы (кроме бора), IV группы (олово, свинец), V группы (сурьма, висмут) и VI группы (полоний).

Общие особенности строения атомов металлов:

- ♦ 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 атомов металлов возрастает*. Следовательно, наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы.

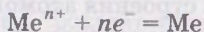
Только некоторые металлы (золото, платина) находятся в природе в виде простых веществ (в *самородном состоянии*). Металлы,

расположенные в электрохимическом 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. Распространенность металлов в природе уменьшается в ряду:

Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Sn, Pb, W, Hg, Ag, Au

Содержание в земной коре (массовая доля, %) уменьшается

Получение металлов из их соединений — задача металлургии. **Металлургия** — наука о промышленном получении металлов из природного сырья. Различают *черную* (производство железа и его сплавов) и *цветную* (производство всех остальных металлов и сплавов) металлургию. Любой металлургический процесс является процессом восстановления ионов металла различными восстановителями:



В зависимости от условий проведения процесса восстановления различают несколько способов получения металлов (табл. 39).

Таблица 39
Способы получения металлов

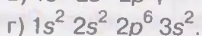
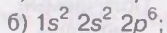
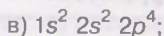
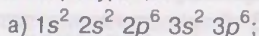
Пирометаллургия — восстановление безводных соединений при высокой температуре		
Восстановители	Примеры	Получаемые металлы
С или СО (карботермия)	$\text{PbO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Pb} + \text{CO} \uparrow$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ Сульфиды 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 ₂ (водородотермия)	$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ Оксиды активных металлов (MgO, CaO, Al ₂ O ₃ и др.) водородом не восстанавливаются	Cu, Ni, W, Fe, Mo, Cd, Pb

Электрометаллургия — восстановление электрическим током		
Виды электролиза	Примеры	Получаемые металлы
Электролиз расплавов	$\text{NaCl} \xrightarrow{\text{расплав}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $\boxed{\text{K}} \quad \text{Na}^+ + e^- = \text{Na} \quad 2$ $\boxed{\text{A}} \quad 2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow \quad 1$ $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{Na}_3[\text{AlF}_6]]{\text{электролиз}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$	Щелочные металлы, Be, Mg, Ca (из расплавленных хлоридов), Al — из расплавленного оксида
Электролиз растворов	$\text{NiSO}_4 \xrightarrow{\text{раствор}} \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $\boxed{\text{K}} \quad \text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni} \quad 2$ $\boxed{\text{A}} \quad 2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ \quad 1$ $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ni} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	Zn, Cd, Co, Mn, Fe
Гидрометаллургия — 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**

- Т** 1. Электронная формула внешнего энергетического уровня атома металла:
 а) $1s^2$; б) $2s^2 2p^1$; в) $4s^2$; г) $3s^2 3p^2$.

Т 2. Атому магния в степени окисления +2 соответствует электронная конфигурация:



3. При частичном восстановлении водородом 30 г оксида кобальта(II) получили смесь оксида и металла массой 26,8 г. Определите количество вещества водорода, вступившего в реакцию, и массовую долю кобальта в полученной смеси.
4. При электролизе раствора сульфата меди(II) в растворе образовалась кислота (около анода), на нейтрализацию которой затрачен раствор объемом 16 см^3 ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) с массовой долей гидроксида калия 6%. Вычислите массу меди, которая выделилась на катоде.
5. Для восстановления марганца из оксида марганца(IV) путем алюмотермии было смешано 10,8 г алюминия и 26,2 г оксида. Определите, какое из исходных веществ осталось и какова его масса.

§ 66

СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ



Вам известно, что в обычных условиях все металлы, за исключением ртути, являются твердыми веществами с *металлической кристаллической решеткой*, особенности которой определяют их *общие* физические и механические свойства.

Металлический блеск и непрозрачность металлов — результат отражения световых лучей. *Электро- и теплопроводность* обусловлены наличием в металлических решетках свободных электронов.

С повышением температуры электропроводность металлов уменьшается, а с понижением температуры — увеличивается. Около абсолютного нуля для многих металлов характерно явление сверхпроводимости.

Металлы обладают *ковкостью и пластичностью*. По определению М. В. Ломоносова, «металлом называется светлое тело, которое ковать можно». Металлы легко прокатываются в

листы, вытягиваются в проволоку, поддаются ковке, штамповке, прессованию.

По отдельным физическим свойствам металлы подразделяют:

♦ по значению *плотности* — на *легкие* (плотность меньше 5 г/см^3): Na, Ca, Mg, Al, Ti — и *тяжелые* (плотность больше 5 г/см^3): Zn, Cr, Sn, Mn, Ni, Cu, Ag, Pb, Hg, Au, W, Os;

♦ по значению *температуры плавления* — на *легкоплавкие* ($t_{\text{пл}} < 1000^\circ\text{C}$): Hg, Na, Sn, Pb, Zn, Mg, Al, Ca, Ag — и *тугоплавкие* ($t_{\text{пл}} > 1000^\circ\text{C}$): Au, Cu, Mn, Ni, Fe, Ti, Cr, Os, W.

Из металлов самые мягкие — щелочные (их можно резать ножом), самый твердый — хром (царапает стекло), самый тугоплавкий — вольфрам, самый тяжелый — осмий.

♦ По отношению к магнитным полям металлы подразделяют на три группы:

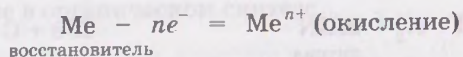
а) *ферромагнитные* — способны намагничиваться под действием даже слабых магнитных полей (Fe, Co, Ni);

б) *парамагнитные* — проявляют слабую способность к намагничиванию даже в сильных магнитных полях (Al, Cr, Ti);

в) *диамагнитные* — не притягиваются к магниту (Sn, Cu, Bi).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

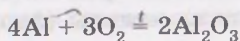
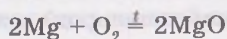
Если атомы большинства неметаллов могут как отдавать, так и присоединять электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность, то атомы металлов способны только отдавать валентные электроны, проявляя восстановительные свойства:



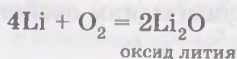
Как восстановители металлы взаимодействуют с неметаллами, водой, растворами щелочей, кислот и солей.

Взаимодействие металлов с простыми веществами — неметаллами

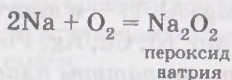
Металлы при определенных условиях взаимодействуют с неметаллами, например с кислородом образуют оксиды:



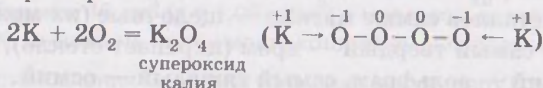
Из щелочных металлов только литий сгорает на воздухе с образованием оксида:



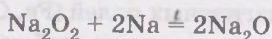
Основной продукт окисления натрия — *пероксид*:



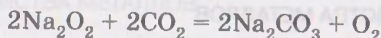
При горении других щелочных металлов образуются *супероксиды*, например:



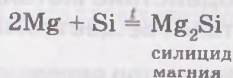
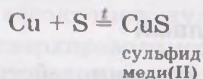
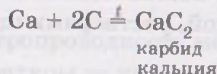
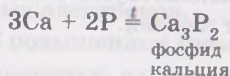
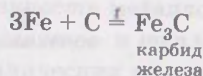
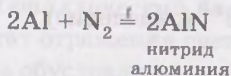
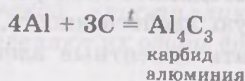
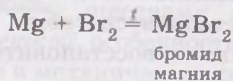
Оксиды натрия и калия могут быть получены при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



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

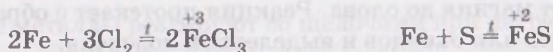


При нагревании металлы реагируют с другими неметаллами:

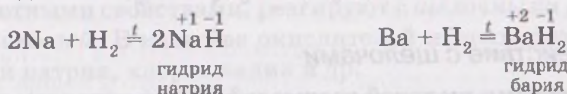


Если металл проявляет переменную степень окисления, то активные неметаллы (фтор, хлор, бром, кислород) окисляют

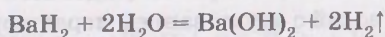
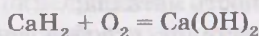
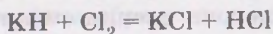
его до более высокой степени окисления, в которой он образует устойчивое в данных условиях соединение, а менее активные — до более низкой степени окисления. Так, железо проявляет в соединениях степени окисления +2 и +3 (иногда +6), из них +3 наиболее устойчива. В связи с этим при взаимодействии железа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



Щелочные и щелочно-земельные металлы при нагревании вступают в реакцию с водородом, образуя *гидриды*. Атомы водорода в данных соединениях имеют отрицательную степень окисления:



Гидриды представляют собой кристаллические тугоплавкие солеобразные вещества белого цвета. Они *активные восстановители* за счет водорода в минимальной степени окисления (−1). Так, гидриды горят в атмосфере хлора, кислорода, энергично разлагаются водой с образованием щелочи и выделением водорода:



Гидриды применяют для получения водорода в полевых условиях (для водородной сварки), восстановления металлов из их оксидов, а также в органическом синтезе.

Взаимодействие металлов со сложными веществами

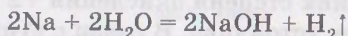


Если химические реакции протекают в водных растворах, то восстановительная активность металла определяется его положением в электрохимическом ряду напряжений.

Взаимодействие с водой

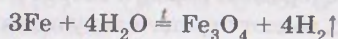
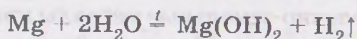
С водой при *обычной температуре* реагируют металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода (металл вытесняет

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

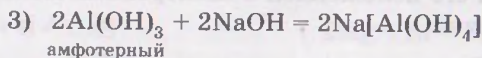
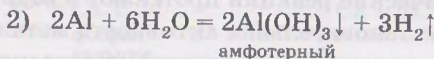
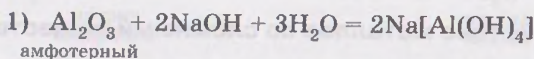
С растворами щелочей взаимодействуют металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода (металл вытесняет водород из воды), а их оксиды и гидроксиды амфотерны (оксидные и гидроксидные пленки растворяются в растворе щелочи). К таким металлам относятся цинк, алюминий, олово, бериллий, свинец и некоторые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

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

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

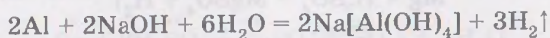
3) растворение образовавшейся пленки гидроксида в растворе щелочи.

Рассмотрим пример:



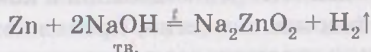
(В результате второй реакции образовалось 2 моль $\text{Al}(\text{OH})_3$, поэтому в уравнении третьей реакции записываем тоже 2 моль $\text{Al}(\text{OH})_3$.)

Если просуммировать два последних уравнения, то получим уравнение реакции алюминия с раствором щелочи:



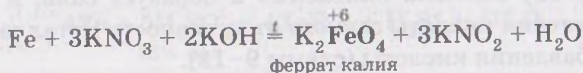
Таким образом, при взаимодействии металла с раствором щелочи роль последней сводится к снятию с поверхности металла оксидной и гидроксидной пленки, а металл взаимодействует с водой.

Эти же металлы реагируют со щелочами при нагревании:

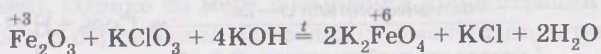


Металлы, высшие оксиды которых обладают амфотерными или кислотными свойствами, реагируют с щелочными расплавами окислителей. В качестве окислителей используют нитраты калия или натрия, хлорат калия и др.

При взаимодействии с щелочными расплавами окислителей металлы образуют соли анионного типа, в которых, как правило, проявляют высшую степень окисления, например:



Аналогичные продукты образуются и при взаимодействии щелочных расплавов окислителей с оксидами металлов, в которых металлы проявляют промежуточную степень окисления:



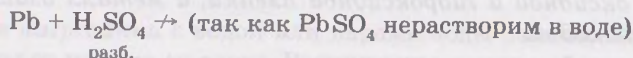
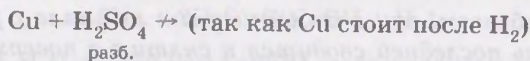
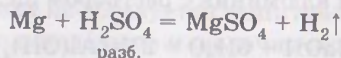
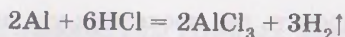
Взаимодействие с кислотами

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

♦ расположенные в ряду напряжений *до водорода* (эти металлы способны вытеснить водород из кислоты);

♦ образующие с этими кислотами *растворимые соли* (на поверхности этих металлов не образуется защитная солевая пленка).

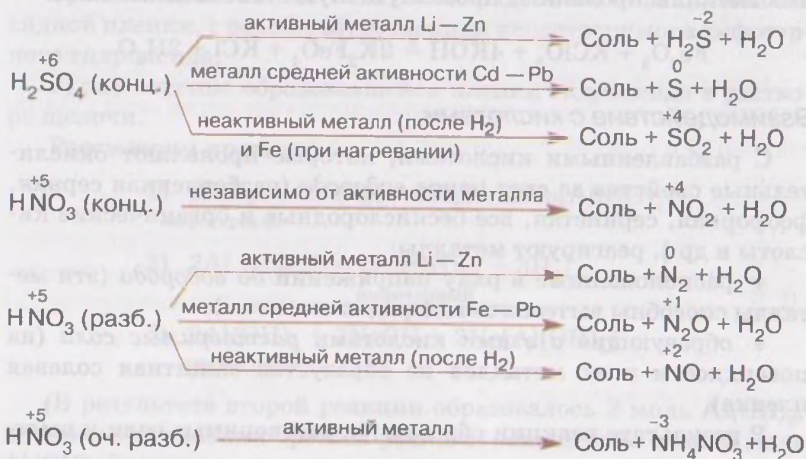
В результате реакции образуются растворимые соли и выделяется водород:



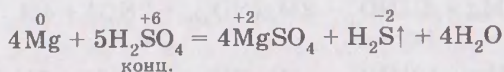
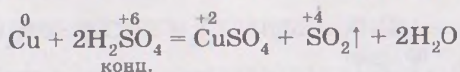
С кислотами-окислителями — азотной и концентрированной серной, которые, как вам известно, проявляют окислительные свойства за счет атомов серы и азота в высших степенях окисления, взаимодействуют практически все металлы, расположенные в ряду напряжений как до, так и после водорода, *кроме золота и платины*. Так как окислителями в этих кислотах являются ионы кислотных остатков, а не ионы водорода, то при их взаимодействии 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 от степени разбавления кислоты (схемы 9–12).

Схемы 9–12

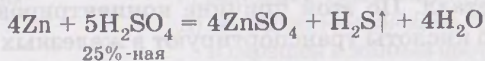
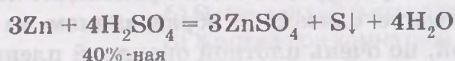
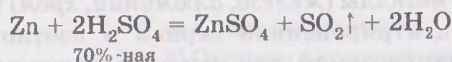
Взаимодействие металлов с кислотами-окислителями



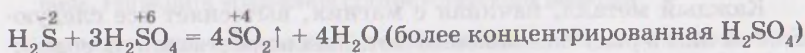
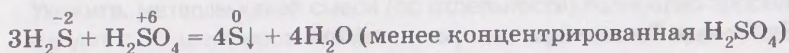
На основании приведенных схем составим уравнения реакций меди и магния с концентрированной серной кислотой:



Следует иметь в виду, что на схемах указаны продукты, содержание которых максимально среди возможных продуктов восстановления кислот. Так, при взаимодействии серной кислоты с цинком или магнием в зависимости от концентрации кислоты могут образоваться различные продукты восстановления серной кислоты:

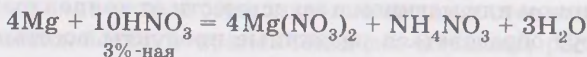
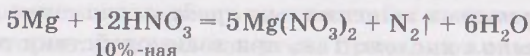
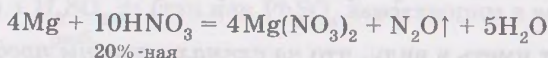
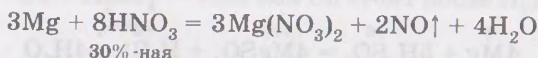
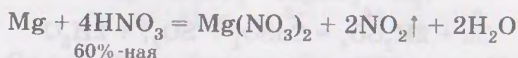


Восстановление серной кислоты до сероводорода может протекать в растворе с массовой долей кислоты 25% и выше (если массовая доля серной кислоты ниже 25%, то она считается разбавленной). Однако по мере повышения концентрации кислоты возможность образования сероводорода уменьшается, так как при этом окислительные свойства серной кислоты усиливаются, а сероводород — активный восстановитель за счет атома серы в минимальной степени окисления ($\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$). Поэтому концентрированная серная кислота окислит его до серы или до сернистого газа:



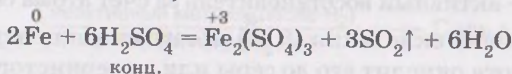
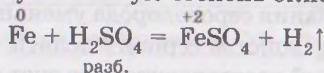
Степень восстановления азотной кислоты при взаимодействии с одним и тем же металлом, например магнием или цинком, также определяется ее концентрацией. Концентрированная кислота восстанавливается до оксида азота(IV) NO_2 , так как низшие оксиды, образованные в ходе реакции, окисляются ки-

слотой. По мере ее разбавления возрастает возможность образования продукта наиболее полного восстановления:



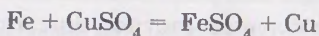
Некоторые металлы (*железо, алюминий, хром*) не взаимодействуют с концентрированной серной и азотной кислотами при обычной температуре, так как происходит пассивация металла. Это явление связано с образованием на поверхности металла тонкой, но очень плотной оксидной пленки, которая и защищает металл.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

Если металл проявляет переменные степени окисления, то с кислотами, проявляющими окислительные свойства за счет ионов H^+ , он образует соли, в которых его степень окисления ниже устойчивой, а с кислотами-окислителями — соли, в которых он проявляет более устойчивую степень окисления:



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 17

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

В две пробирки *осторожно* налейте по 1,5–2 см³ 10%-ного раствора щелочи. В одну из пробирок опустите кусочек цинка или алюминия, в другую — медь. Дайте содержимому пробирок постоять 2–3 мин. В какой пробирке выделяется газ? Объясните свои наблюдения. Составьте уравнение протекающей реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Установите соответствие между металлами и их физическими свойствами.

Металлы

- 1) Калий
- 2) Ртуть
- 3) Серебро
- 4) Вольфрам
- 5) Медь
- 6) Золото

Физические свойства

- А) Окрашен в красный цвет
- Б) Очень мягкий (можно резать ножом)
- В) Жидкий при комнатной температуре
- Г) Обладает наибольшей тугоплавкостью
- Д) Обладает наибольшей пластичностью и окрашен в желтый цвет
- Е) Отличается металлическим блеском и высокой электропроводностью

2. Цинк при обычных условиях реагирует в растворе с каждым веществом набора:

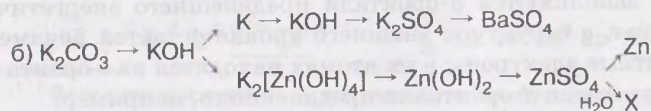
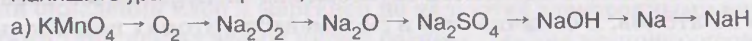
- | | |
|---|--|
| а) NaOH, FeSO ₄ , H ₂ O; | в) HNO ₃ (разб.), NaOH, Na ₂ CO ₃ ; |
| б) CaCl ₂ , H ₂ SO ₄ , Cl ₂ ; | г) NaCl, H ₂ SO ₄ , Br ₂ . |

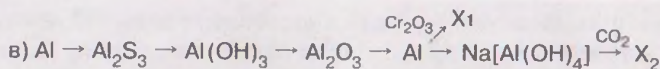
3. Даны смеси гранул металлов:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| а) магний, железо, медь; | в) золото, медь, магний; |
| б) алюминий, цинк, серебро; | г) серебро, свинец, магний. |

Укажите, металлы какой смеси (по отдельности) полностью прореагируют с концентрированной азотной кислотой при обычных условиях. Напишите уравнения соответствующих реакций.

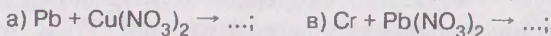
4. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:





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

5. Металлическую пластинку опустили в раствор соли:



Составьте уравнения реакций и укажите, масса каких пластинок после окончания опыта увеличится, а каких — уменьшится.

6. Сплав серебра с медью массой 0,5 кг обработали раствором азотной кислоты. К полученному раствору добавили соляную кислоту. Масса образовавшегося осадка равна 430 г. Определите массовую долю (%) серебра в сплаве.
7. Смесь железа и алюминия массой 10 г обработали разбавленным раствором щелочи, при этом выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Определите массовый состав смеси.

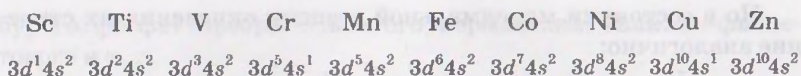
- Т** 8. При взаимодействии 3,42 г щелочного металла с водой выделилось 448 мл водорода (н. у.). Этот щелочной металл:
- а) рубидий; б) натрий; в) калий; г) литий;

§ 67

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

d-Элементы (переходные элементы) расположены в побочных подгруппах больших периодов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Название «переходные» связано с тем, что в периодах они расположены между *s*- и *p*-элементами.

Особенности *d*-элементов обусловлены электронным строением их атомов. В отличие от *s*- и *p*-элементов в атомах переходных элементов заполняются *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня, а структура внешнего уровня остается неизменной; валентные электроны в их атомах находятся на *s*-орбитали внешнего уровня и *d*-орбиталях предвнешнего, например:

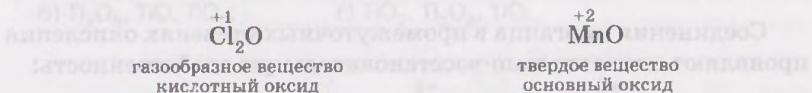


В образовании химических связей атомов d -элементов с атомами других элементов в первую очередь участвуют s -электроны, затем d -электроны.

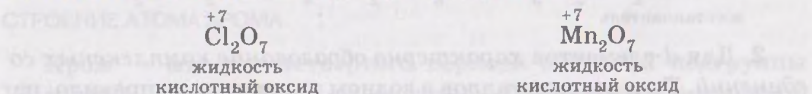
Как известно, свойства веществ зависят от радиусов и структуры внешнего энергетического уровня атомов, из которых они состоят. Радиусы атомов d -элементов одного периода, например четвертого, имеют близкие значения и структура внешнего уровня примерно одинакова (один или два s -электрона), поэтому в периоде свойства атомов d -элементов изменяются более медленно по сравнению со свойствами атомов s - и p -элементов. В побочных подгруппах, как вам известно, сверху вниз радиусы атомов изменяются неравномерно, что обусловлено влиянием лантаноидного сжатия на атомы элементов шестого периода, расположенных после лантаноидов, поэтому восстановительные свойства атомов d -элементов уменьшаются с увеличением их атомных номеров.



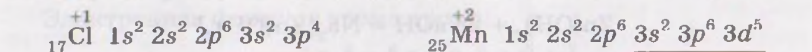
Атомы переходных элементов в минимальной положительной степени окисления образуют соединения, по свойствам отличающиеся от соединений элементов главных подгрупп. Для примера сравним свойства соединений марганца и хлора:



И наоборот, в максимальной степени окисления атомы d -элементов образуют соединения, свойства которых сходны со свойствами соединений элементов главных подгрупп:

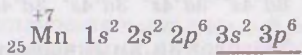
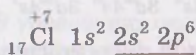


Это объясняется тем, что в минимальной положительной степени окисления хлор и марганец не являются электронными аналогами^{*}, так как их атомы имеют разное строение внешнего уровня:



^{*} *Электронные аналоги* — это элементы, атомы которых имеют сходное строение внешнего или внешнего и предвнешнего электронных слоев.

Но в состоянии максимальной степени окисления их строение аналогично:

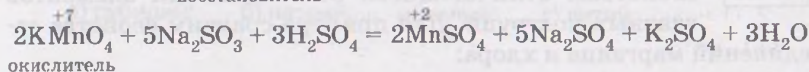
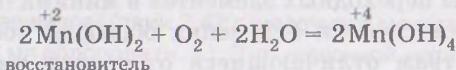


Соединения *d*-элементов обладают некоторыми особенностями по сравнению с соединениями элементов главных подгрупп.

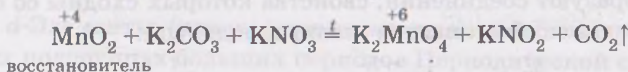
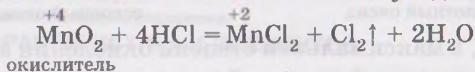
1. Для переходных элементов характерен *более широкий спектр степеней окисления* в соединениях. Например, если атомы кремния проявляют степень окисления +4 (SiO_2), то титана — +2, +3, +4 (TiO , Ti_2O_3 , TiO_2). Это обуславливает:

♦ широкий диапазон изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов. Например, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — основание, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ — амфотерный гидроксид, а H_2MnO_4 и HMnO_4 — сильные кислоты;

♦ проявление окислительно-восстановительных свойств соединений. Например, соединения марганца в степени окисления +2 проявляют восстановительные свойства, а в степени окисления +7 — окислительные:



Соединения марганца в промежуточных степенях окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность:



2. Для *d*-элементов характерно образование комплексных соединений. Так, ионы металлов в водном растворе, как правило, находятся в виде аквакатионов — $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Упрощенно пишут Cu^{2+} , Fe^{2+} . Вы знаете, что образованием комплексов объясняется и растворение амфотерных гидроксидов в щелочах:



3. Большинство соединений *d*-элементов окрашены, например гидроксид меди(II) — синего цвета, гидроксид железа(III) —

бурого, фосфат серебра — желтого, перманганат калия — фиолетового и т. д.

4. Металлы, образованные атомами *d*-элементов, и их соединения проявляют *каталитическую активность* (платина, никель, палладий и др.).

5. Переходные элементы играют важную *биологическую роль*. Если некоторые элементы главных подгрупп содержатся в живых организмах в относительно больших количествах (калий, кальций, магний, натрий), т. е. они являются *макроэлементами*, то содержание *d*-элементов, как правило, невелико, это *микроэлементы*. Содержание макро- и микроэлементов как в растительных, так и в животных организмах необходимо для их нормального развития.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. На основании строения атомов сравните свойства веществ, образованных атомами серы и хрома в степенях окисления: а) нулевой; б) максимальной.

Т 2. Основные свойства оксидов титана усиливаются в ряду:

- а) TiO_2 , TiO , Ti_2O_3 ; в) Ti_2O_3 , TiO_2 , TiO ;
б) Ti_2O_3 , TiO , TiO_2 ; г) TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO .

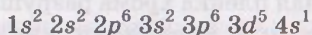
§ 68

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

СТРОЕНИЕ АТОМА ХРОМА

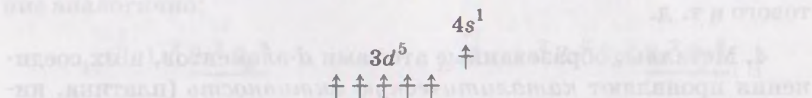
Хром — элемент четвертого периода побочной подгруппы VI группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В атоме хрома происходит «проскок» одного электрона с четвертого *s*-подуровня на третий *d*-подуровень, поскольку конфигурация d^5 более устойчива.

Электронная формула атома хрома:



валентные
электроны

Электронно-графическая формула валентных электронов:



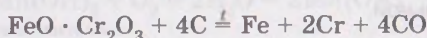
Отсюда следует, что в соединениях атом хрома может проявлять степени окисления от +1 до +6. Наиболее характерны для хрома соединения, в которых его степени окисления равны +3 и +6. Менее устойчивы соединения хрома в степени окисления +2.

Хром образует комплексные соединения с координационным числом 6.

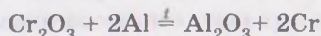
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Массовая доля хрома в земной коре составляет 0,02%. Он встречается только в виде соединений, важнейшее из которых — минерал *хромистый железняк* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

При восстановлении хромистого железняка углем получают сплав хрома с железом — *феррохром*:



Если нужно получить чистый хром, то сначала из хромистого железняка выделяют оксид хрома(III), который восстанавливают алюминием (алюмотермический способ):

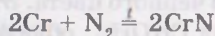
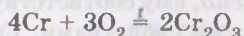
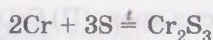
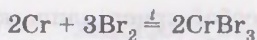


Очень чистый хром получают электролизом водных растворов его солей.

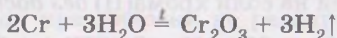
Хром — металл серебристо-белого цвета (по внешнему виду похожий на сталь), твердый (самый твердый из всех металлов), хрупкий, с плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 1890°C .

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

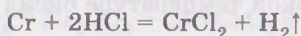
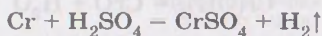
При комнатной температуре хром химически малоактивен (реагирует только со фтором) из-за образования на его поверхности, как и у алюминия, тонкой прочной оксидной пленки. При *нагревании* оксидная пленка хрома разрушается, и он реагирует практически со всеми неметаллами: кислородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, углеродом, фосфором:



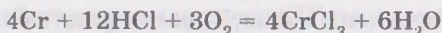
В раскаленном состоянии хром реагирует с парами воды:



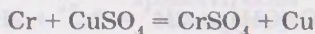
В электрохимическом ряду напряжений хром находится до водорода (между цинком и железом) и поэтому может вытеснять водород из растворов хлороводорода и серной кислоты, образуя в отсутствие воздуха соли хрома(II):



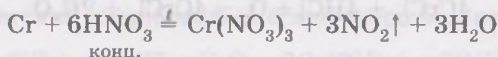
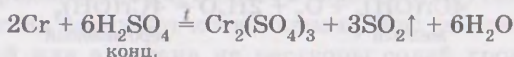
В присутствии кислорода образуются соли хрома(III):



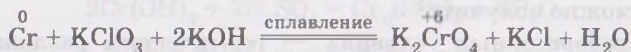
Хром способен также вытеснять многие металлы, например медь, олово, серебро и др., из растворов их солей:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду *пассивируют* хром (так же, как алюминий и железо). Однако при сильном нагревании они растворяют хром с образованием солей хрома(III):



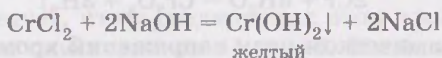
Растворы щелочей на хром практически не действуют. Однако он реагирует с щелочными расплавами окислителей, образуя соли анионного типа, в которых проявляет максимальную степень окисления:



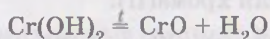
СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(II)

По химическим свойствам соединения хрома(II) сходны с соединениями железа(II).

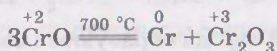
Оксид хрома(II) CrO представляет собой кристаллическое вещество черного цвета. Это *основный оксид*, ему соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$, обладающий основными свойствами. Гидроксид хрома(II) получают в виде желтого осадка действием растворов щелочей на соли хрома(II) *без доступа воздуха*:



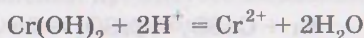
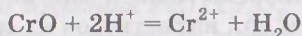
При *осторожном* нагревании гидроксида хрома(II) в отсутствие кислорода можно получить оксид хрома(II):



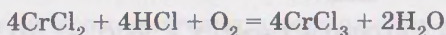
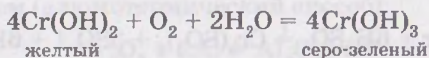
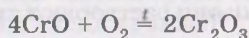
При более высокой температуре оксид хрома(II) диспропорционирует:



Оксид и гидроксид хрома(II) растворяются в кислотах, образуя соли голубого цвета (цвет гидратированных ионов Cr^{2+}):



Все соединения хрома(II) — *сильные восстановители*, уже кислородом воздуха они окисляются до соединений хрома(III):

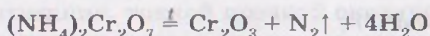


СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(III)

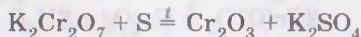
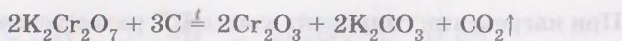
Оксид хрома(III) Cr_2O_3 — тугоплавкий порошок темно-зеленого цвета. По твердости близок к корунду, поэтому его вводят в состав полирующих средств.

Его можно получить:

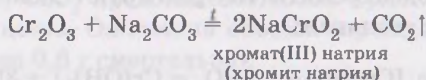
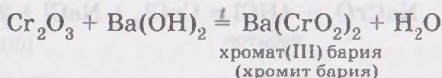
♦ в лабораторных условиях — термическим разложением дихромата аммония:



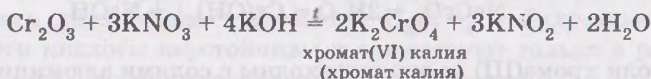
♦ в промышленности — восстановлением дихромата калия углеродом (коксом) или серой:



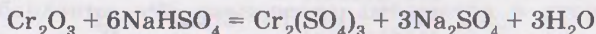
Оксид хрома(III), как и оксид алюминия, *амфотерен*. При обычных условиях он практически не реагирует с растворами кислот и щелочей. Однако при сплавлении его с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов образуются хроматы(III) (хромиты):



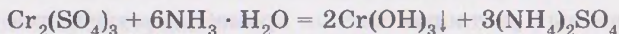
При взаимодействии оксида хрома(III) с щелочными расплавами окислителей образуются хроматы(VI) (хроматы):



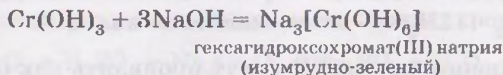
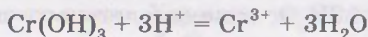
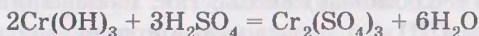
При сплавлении с кислыми солями оксид хрома(III) образует соли хрома(III):



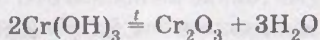
Оксид хрома(III) не растворим в воде, поэтому соответствующий гидроксид получают косвенным путем: действием растворов щелочей или аммиака на растворы солей хрома(III), при этом образуется студнеобразный осадок серо-зеленого цвета:



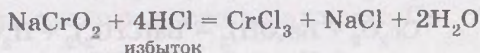
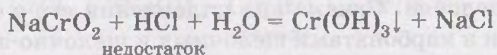
Гидроксид хрома(III) обладает *амфотерными свойствами*. Он легко, в отличие от оксида хрома(III), растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



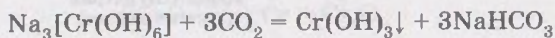
При нагревании гидроксид хрома(III) разлагается:



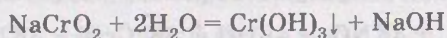
Хроматы(III) устойчивы в щелочной среде, но легко разрушаются кислотами:



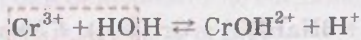
Гексагидроксохроматы(III) реагируют даже с такой слабой кислотой, как угольная:



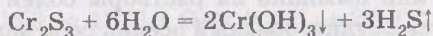
В растворе хроматы(III) подвергаются полному гидролизу:



Соли хрома(III) во многом сходны с солями алюминия и железа(III). Большинство из них хорошо растворимы в воде и легко гидролизуются:



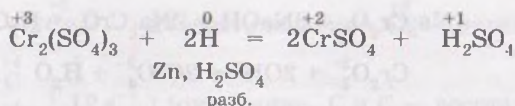
Соли, образованные катионами Cr^{3+} и анионами слабых и летучих кислот, в водных растворах гидролизуются полностью:



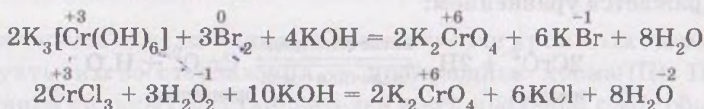
В водных растворах катион хрома(III) встречается только в гидратированном виде $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, он придает раствору сине-фиолетовый цвет (для простоты пишут Cr^{3+}).

Сульфат хрома(III), как и сульфат алюминия, образует двойные соли — хромовые квасцы. Так, из смешанного раствора сульфата хрома(III) и сульфата калия кристаллизуется двойная соль $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ сине-фиолетового цвета, имеющая тривиальное название «хромокалиевые квасцы» (сравните: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые квасцы).

Соединения хрома(III) могут проявлять как окислительные свойства:



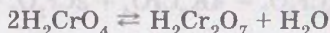
так и восстановительные:



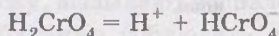
СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(VI)

Оксид хрома(VI) CrO_3 представляет собой кристаллическое вещество красного цвета. Он *сильно ядовит* (прежде всего действует на почки; доза 0,6 г смертельна).

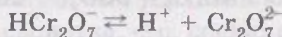
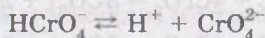
Как *кислотный оксид* он взаимодействует с основными оксидами, основаниями (уравнения реакций напишите самостоятельно) и водой. При растворении оксида хрома(VI) в воде образуется смесь двух кислот: *хромовой* H_2CrO_4 и *дихромовой* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Эти кислоты неустойчивы и существуют только в растворе, где между ними устанавливается равновесие:



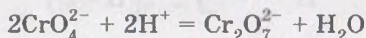
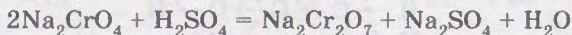
При разбавлении это равновесие смещается в сторону хромовой кислоты. Как хромовая, так и дихромовая кислота являются сильными при диссоциации по первой ступени:

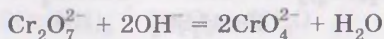
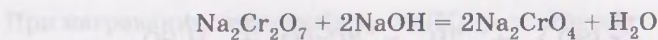


и слабыми по второй ступени:

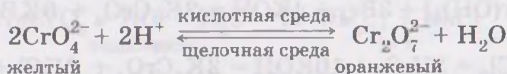


Соли хромовой кислоты — *хроматы* (точнее, хроматы(VI)) — желтого цвета, а соли дихромовой кислоты — *дихроматы* (дихроматы(VI)) — оранжевого цвета. Хроматы устойчивы в щелочной среде, а дихроматы — в кислотной. Изменяя среду раствора, можно осуществлять взаимные превращения хроматов и дихроматов:





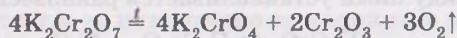
Следовательно, реакция превращения хромата в дихромат выражается уравнением:



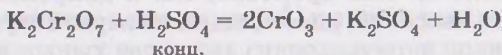
При подкислении раствора равновесие смещается в сторону образования дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и наоборот: при добавлении щелочи равновесие смещается в сторону образования хромат-ионов CrO_4^{2-} .

Хроматы щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Растворимость хроматов щелочно-земельных металлов, как сульфатов, уменьшается от магния к барию. Практически нерастворим в воде хромат бария (желтого цвета).

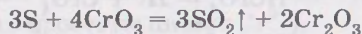
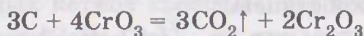
Хроматы — термически устойчивые соединения. Дихроматы при нагревании разлагаются:



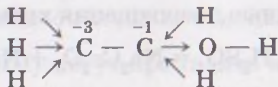
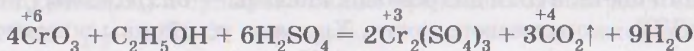
Действием концентрированной серной кислоты на сухие хроматы или дихроматы можно получить оксид хрома(VI):

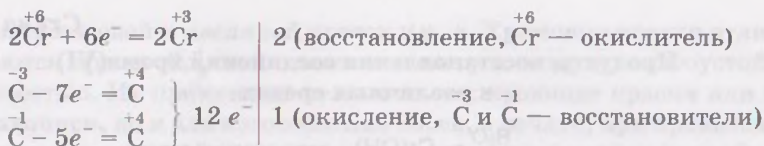


Оксид хрома(VI) *сильный окислитель*: окисляет углерод, серу, иод, фосфор, превращаясь при этом в оксид хрома(III):

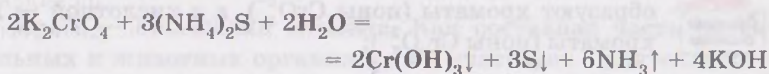


Реакции его с некоторыми органическими веществами, например со спиртом, сопровождаются воспламенением:

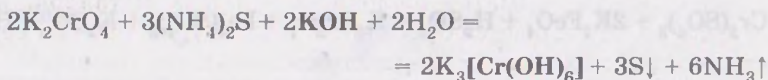




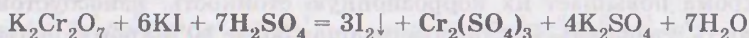
Сильными окислителями являются и соли хромовых кислот. Продукты их восстановления — производные хрома(III). Под действием сильных восстановителей *в нейтральной среде* обычно образуется гидроксид хрома(III):



В щелочной среде получают гидроксохроматы(III):



Наибольшую окислительную активность проявляет дихромат калия *в кислотной среде*, образуя при этом соли хрома(III):

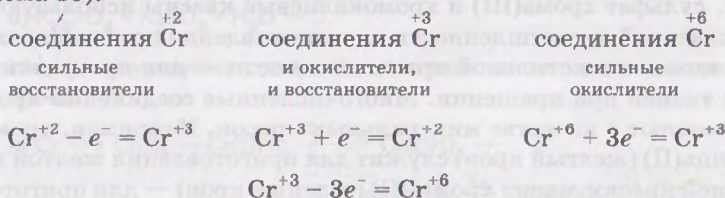


Хромовые кислоты и их соли очень ядовиты: поражают дыхательные пути, кожу, вызывают воспаления глаз, поэтому, работая с ними, необходимо соблюдать все меры предосторожности.

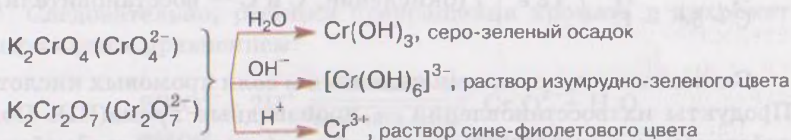
Таким образом, с повышением степени окисления хрома:

♦ основные свойства его оксидов и гидроксидов, как вам известно, ослабевают, а кислотные усиливаются;

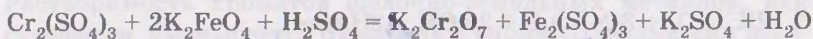
♦ окислительные свойства его соединений усиливаются (схема 13):



Продукты восстановления соединений хрома(VI) в различных средах



Соединения хрома(III) при окислении в щелочной среде образуют хроматы (ионы CrO_4^{2-}), а в кислотной — ди-хроматы (ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Хром в качестве легирующего компонента используют в производстве специальных сортов сталей и сплавов. Добавление хрома повышает их коррозионную стойкость, износостойкость, твердость. Сталь, содержащая более 10% хрома, почти не корродирует, из нее изготавливают корпуса подводных лодок. Сплав железа, никеля и хрома в виде проволоки (нихромовая проволока) используют в нагревательных элементах электрических печей.

Хром широко используется для создания защитных и декоративных покрытий (хромирование). Получаемая на поверхности изделия тонкая пленка хрома повышает не только коррозионную стойкость, но и износостойчивость изделия.

Еще более широкое применение находят соединения хрома. Так, сульфат хрома(III) и хромокалиевые квасцы используют в кожевенной промышленности для изготовления прочной хромовой кожи, в текстильной промышленности — для протравливания тканей при крашении. Многочисленные соединения хрома применяют в качестве минеральных красок. Например, хромат свинца(II) (желтый крон) служит для приготовления желтой масляной краски, оксид хрома(III) (зеленый крон) — для пригото-

ления клеевой и масляной красок и т. д. Хромовые краски отличаются красотой, устойчивостью к свету и воздуху, влагоустойчивостью. Их применяют не только как кроющие краски или в живописи, но и для изготовления обоев, в печати, при производстве клеенки и линолеума, а также для раскраски фарфора. Оксид хрома(III) служит катализатором во многих реакциях с участием органических веществ.

Раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте — хромовую смесь — применяют в химических лабораториях для мытья стеклянной посуды.

Хром — биогенный элемент. Как составная часть растительных и животных организмов он участвует в деятельности ферментов, например пепсина. При недостатке хрома замедляется рост животных, нарушается углеводный обмен, заболевают глаза.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Атому хрома в степени окисления +3 соответствует электронная конфигурация:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^0$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$.

Т 2. При смешении растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в осадок выпадает:

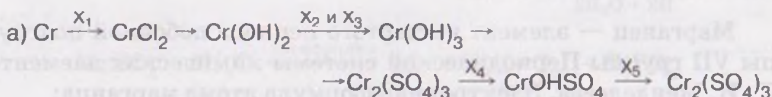
- а) Cr_2S_3 ; б) CrOHSO_4 ; в) $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$; г) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

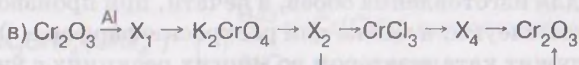
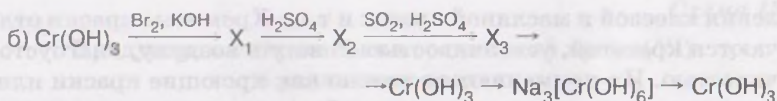
Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения этой реакции.

3. Закончите уравнения следующих реакций:

- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \dots$;
б) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \dots$;
в) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

4. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:





Определите неизвестные вещества. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Уравнения реакций ионного обмена пишите в молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.

5. Напишите уравнение реакции между хлоридом алюминия и гексагидроксохроматом(III) калия.
6. Даны водные растворы веществ:
 - а) CrSO_4 , NaOH , Na_2CrO_4 , H_2SO_4 ;
 - б) SO_2 , CsOH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 ;
 - в) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Na_2CO_3 , Cl_2 , NaOH .

Напишите уравнения четырех возможных реакций между веществами каждого набора. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

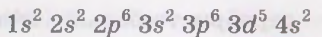
7. Смесь хлоридов алюминия и хрома(III) массой 58,4 г обработали избытком раствора щелочи и бромной воды. В образовавшийся раствор добавили избыток раствора хлорида бария, при этом выпало 50,6 г осадка. Определите массовые доли (%) солей в исходной смеси.
8. Вычислите массу дихромата калия, который нужно обработать избытком концентрированной соляной кислоты, чтобы из выделившегося в результате реакции хлора можно было получить 190,5 г хлорной извести.
9. В 1,5 л 1 М раствора хлорида хрома(III) внесли избыток магния. Вычислите объем выделившегося газа (н. у.).

§ 69

МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

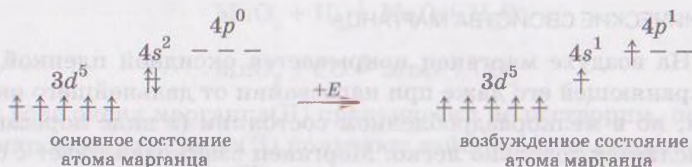
СТРОЕНИЕ АТОМА МАРГАНЦА

Марганец — элемент четвертого периода побочной подгруппы VII группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Электронная формула атома марганца:



валентные
электроны

Электронно-графическая формула валентных электронов:

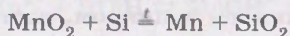


В своих соединениях марганец проявляет степени окисления от +2 до +7. Наиболее устойчивы и распространены те соединения, в которых степень его окисления равна +2, +4 и +7.

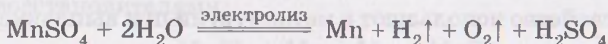
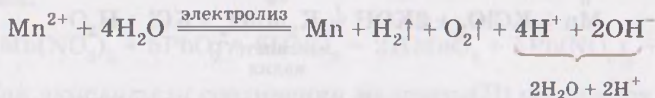
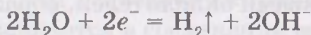
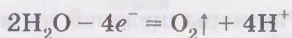
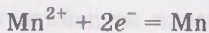
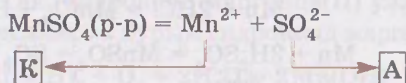
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Марганец относится к числу распространенных элементов. Его массовая доля в земной коре составляет 0,1%. Из соединений, содержащих марганец, наиболее важны минералы, представляющие собой оксиды: *пирролюзит* MnO_2 , *браунит* Mn_2O_3 и *гаусманит* Mn_3O_4 .

Марганец получают термическим восстановлением его оксидов кремнием, алюминием, углеродом:



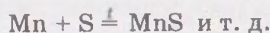
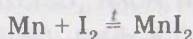
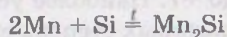
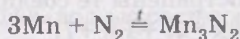
Наиболее чистый марганец получают электролизом раствора сульфата марганца $MnSO_4$:



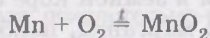
Марганец — серебристо-белый металл, плотность его 7,2 г/см³. По внешнему виду марганец похож на железо, однако в отличие от него более твердый и хрупкий, плавится при более низкой температуре (1247 °C).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

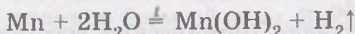
На воздухе марганец покрывается оксидной пленкой, предохраняющей его даже при нагревании от дальнейшего окисления, но в мелкораздробленном состоянии (в виде порошка) он окисляется довольно легко. Марганец взаимодействует с серой, галогенами, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором, образуя соединения, в которых его степень окисления равна +2:



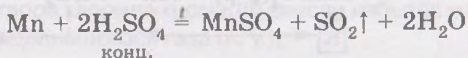
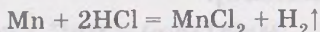
При взаимодействии с кислородом марганец образует оксид марганца(IV):



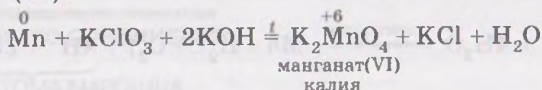
При нагревании марганец взаимодействует с водой:



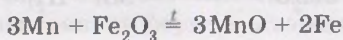
В электрохимическом ряду напряжений металлов он находится между алюминием и цинком, поэтому растворяется как в кислотах, которые являются окислителями за счет иона водорода, так и в кислотах-окислителях, образуя соли марганца(II):



Растворы щелочей на марганец практически не действуют, но он реагирует с щелочными расплавами окислителей, образуя манганаты(VI):

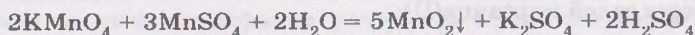
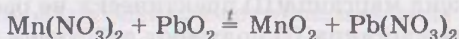


Марганец может восстанавливать оксиды многих металлов. Это его свойство используют в металлургии при выплавке сталей:

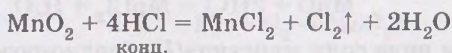


СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА(IV)

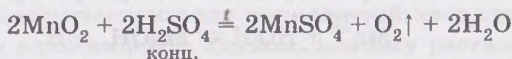
Оксид марганца(IV) MnO_2 представляет собой твердое вещество серо-черного цвета, в природе встречается в виде минерала *пиролюзита*. В лаборатории его можно получить термическим разложением солей, окислением низших или восстановлением высших соединений марганца:



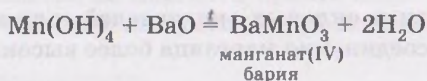
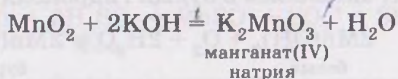
Оксид и гидроксид марганца(IV) проявляют *амфотерные свойства*. Соли марганца(IV) неустойчивы, вследствие этого их нельзя выделить. Так, при растворении оксида марганца(IV) в концентрированной соляной кислоте образуется хлорид марганца(II) и выделяется хлор (эту реакцию используют для получения хлора в лаборатории):



При нагревании оксида марганца(IV) в концентрированной серной кислоте образуются сульфат марганца(II) и кислород:

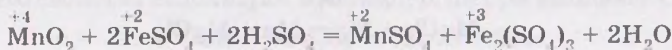


Кислотные свойства оксида и гидроксида марганца(IV) проявляются при их сплавлении с щелочами или оксидами активных металлов без доступа кислорода:

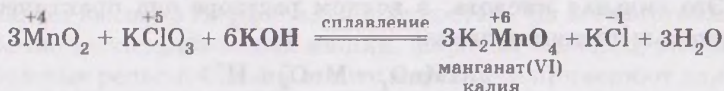
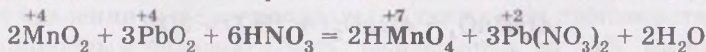


Оксид марганца(IV) в зависимости от условий реакции и веществ, с которыми он взаимодействует, проявляет либо окислительные, либо восстановительные свойства.

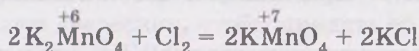
В кислотной среде он является *сильным окислителем*:



Под действием сильных окислителей он проявляет *восстановительные свойства*. При этом в *кислотной среде* образуются перманганат-ионы MnO_4^- , а в *щелочной* — манганат-ионы MnO_4^{2-} :

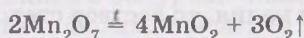


Манганаты(VI) и их растворы окрашены в зеленый цвет (цвет манганат-ионов MnO_4^{2-}). Манганаты устойчивы в щелочной среде; при их окислении хлором образуются перманганаты:

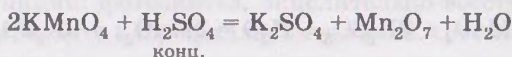


СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА(VII)

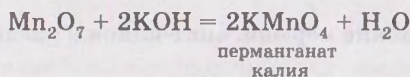
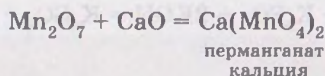
Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 представляет собой зеленовато-черную маслянистую жидкость. Это неустойчивое соединение, при слабом нагревании оно разлагается со взрывом:



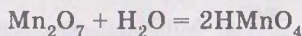
Получить оксид марганца(VII) можно действием концентрированной серной кислоты на кристаллический перманганат калия:



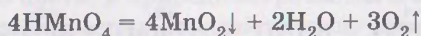
Оксид марганца(VII) — *кислотный оксид*, который взаимодействует с основными оксидами и основаниями:



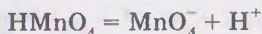
При взаимодействии с водой он образует марганцовую кислоту HMnO_4 :



Она устойчива лишь в разбавленных растворах (не более 20%). В концентрированных растворах она разлагается с выделением кислорода:



Это сильная кислота, в водном растворе она практически полностью диссоциирована:

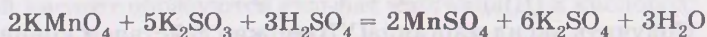


Ионы MnO_4^- (перманганат-ионы) придают раствору фиолетовый цвет.

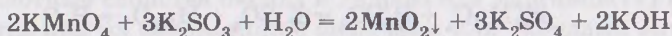
Перманганат калия KMnO_4 — наиболее важная соль марганцевой кислоты — представляет собой темно-фиолетовые кристаллы.

Как все соединения марганца(VII), перманганат калия — **сильный окислитель**. В зависимости от pH среды эта соль (точнее, ион MnO_4^-) может восстанавливаться до различных степеней окисления (схема 14).

В *кислотной* среде ион MnO_4^- , как и марганец в любой степени окисления, восстанавливается до марганца(II). Например, если к подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия прибавить сульфит калия, то раствор становится бесцветным:



При действии сульфита калия на *нейтральный* раствор перманганата калия выпадает бурый осадок оксида марганца(IV):



В *щелочной* среде образуется манганат(VI) калия, раствор приобретает зеленый цвет:

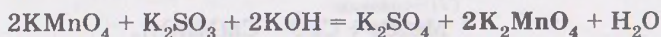
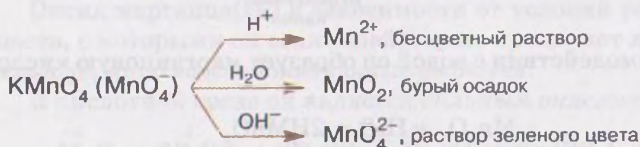


Схема 14

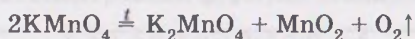
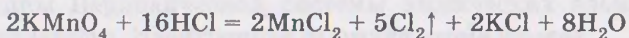
Восстановление перманганат-ионов в различных средах



ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Марганец применяют в металлургии как один из компонентов при производстве сталей (используется как раскислитель для удаления серы и кислорода), а также при производстве высокопрочных сплавов. Сталь, содержащая до 15% марганца, обладает высокой твердостью и прочностью. Из нее изготавливают рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц, железнодорожные рельсы. Сплавы меди с марганцем применяют для изготовления турбинных лопаток, а марганцевые бронзы — при производстве пропеллеров.

Из соединений марганца наиболее широкое применение находит перманганат калия. Раствором перманганата калия протравливают светлую древесину, чтобы придать ей вид орехового дерева. В лабораторной практике его применяют для получения хлора и кислорода:



Перманганат калия — хорошее дезинфицирующее средство. Его применяют в медицине и быту; как окислитель — для отбеливания шерсти, хлопка, шелка, окисления различных органических веществ.

Марганец — один из микроэлементов. С наличием марганца в растительных и животных организмах связаны многие биохимические функции: фотосинтез, окислительно-восстановительные процессы, синтез хлорофилла, витаминов. Он оказывает существенное влияние на кроветворение, минеральный обмен, способствует выработке антител, повышающих сопротивляемость организма различным заболеваниям.



Лабораторный опыт 18

СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

1. Получение и свойства гидроксида марганца(II)

В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора соли марганца(II) и добавьте по 1–1,5 см³ раствора щелочи. Отметьте цвет полученного осадка. В одной из пробирок перемешайте полученный осадок стеклянной палочкой. Что наблюдаете?

Во вторую пробирку с осадком гидроксида марганца(II) добавьте раствор серной кислоты, в третью — раствор щелочи. Объясните наблюдаемое. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида марганца(II).

Составьте уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца(II) и его окисления кислородом воздуха; б) гидроксида марганца(II) с серной кислотой.

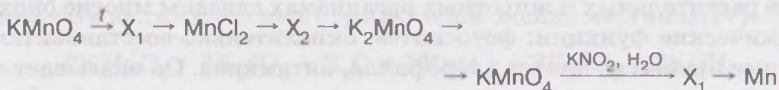
2. Окисление перманганатом калия сульфата марганца(II)

Налейте в пробирку 1–2 см³ раствора перманганата калия и такой же объем раствора сульфата марганца(II). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции, коэффициенты расставьте методом электронного или электронно-ионного баланса. Назовите продукт восстановления перманганат-иона и окисления иона марганца(II) в нейтральной среде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните свойства марганца и его соединений со свойствами хрома и его соединений. Есть ли между ними сходство? В чем оно выражается? Ответ подтвердите, составив уравнения соответствующих реакций.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



В уравнениях реакций расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса, определите вещества X_1 и X_2 .

3. Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:



4. Даны вещества: нитрат калия, соляная кислота, оксид марганца(IV), гидроксид натрия, кремний. Напишите уравнения возможных реакций между этими веществами, укажите условия их протекания. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

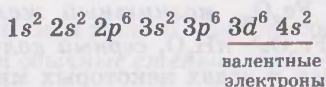
5. Через суспензию, содержащую 38,27 г гидроксида марганца(II), пропустили воздух. При этом гидроксид марганца(II) полностью превратился в гидроксид марганца(IV). Рассчитайте объем (н. у.) воздуха, прошедшего через суспензию (объемная доля кислорода в воздухе равна 21%).
6. Смешали 0,5 л 0,1 М раствора сульфата марганца(II) и 0,5 л 0,1 М раствора перманганата калия. Вычислите количество вещества образовавшегося осадка.

§ 70

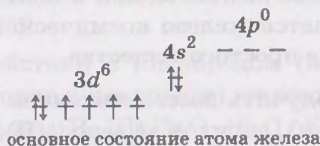
ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

СТРОЕНИЕ АТОМА ЖЕЛЕЗА

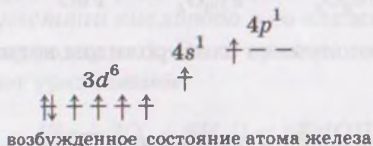
Железо — элемент четвертого периода побочной подгруппы VIII группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Электронная формула атома железа:



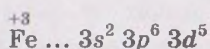
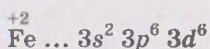
Электронно-графическая формула валентных электронов:



Согласно этой формуле в атоме железа из восьми валентных электронов четыре находятся в спаренном состоянии. Два спаренных $3d$ -электрона разъединить нельзя, так как на третьем энергетическом уровне нет свободных орбиталей. Но на четвертом уровне в атоме железа имеются три свободные $4p$ -орбитали, поэтому возможно распаривание $4s$ -электронов. При возбуждении один $4s$ -электрон переходит в $4p$ -состояние:



Атомы железа, как и большинства других *d*-элементов, проявляют переменные степени окисления, из которых наиболее характерны +2, +3. Известно также небольшое число соединений железа в степени окисления +6*. Наиболее устойчива степень окисления железа +3, что обусловлено повышенной устойчивостью наполовину заполненного *d*-подуровня. Сравните электронные конфигурации внешнего уровня железа(II) и железа(III):

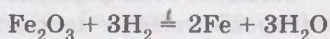
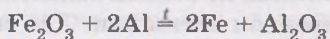


Железо образует комплексные соединения с координационным числом, как правило, 6.

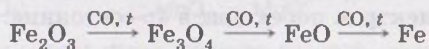
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Железо — один из наиболее распространенных в земной коре элементов. Оно входит в состав многочисленных минералов. Наиболее важные природные соединения железа: *красный железняк (гематит)* Fe_2O_3 , *магнитный железняк (магнетит)* Fe_3O_4 , *лимонит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *серный колчедан (пирит)* FeS_2 . В природных водах и водах некоторых минеральных источников содержатся гидрокарбонат железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и некоторые другие соли. Соединения железа входят в состав живых организмов. Изредка встречается железо космического (метеоритного) происхождения в виде простого вещества.

Железо можно получить восстановлением его из железных руд углеродом (коксом), оксидом углерода(II), водородом, алюминием, т. е. пирометаллургическим способом:



В доменных печах его получают в виде сплава с углеродом — чугуна. Химические реакции, протекающие в доменной печи, можно представить в виде схемы:



Чистое железо получают электролизом водных растворов его солей.

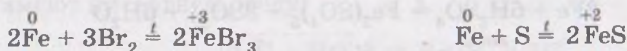
* В последние годы получен оксид железа(VIII) FeO_4 .

Чистое железо серебристо-белого цвета. Это пластичный и ковкий металл. Он так мягок и так хорошо прокатывается, что из него можно изготовить, например, листы тоньше папиросной бумаги. Плотность железа $7,87 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1539°C . В отличие от многих других металлов железо обладает магнитными свойствами.

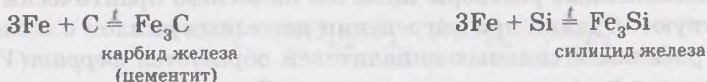
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА

При обычных условиях железо малоактивно, но при нагревании, в особенности в мелкораздробленном состоянии, оно становится активным и реагирует почти со всеми неметаллами.

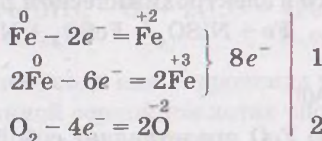
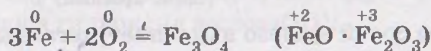
Активные неметаллы (*фтор, хлор, бром*) окисляют железо до устойчивой степени окисления $+3$, а менее активные (*сера, иод*) — до степени окисления $+2$:



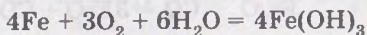
С углеродом и кремнием железо образует соединения, в которых оно не проявляет обычные степени окисления:



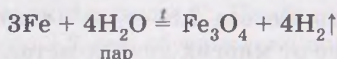
При взаимодействии с кислородом (накаленная железная проволока ярко горит в кислороде) железо образует *окалин* — двойной оксид железа(II, III) Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$):



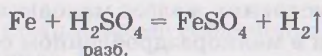
В воде в присутствии кислорода и во влажном воздухе железо окисляется (корродирует). Этот процесс, как вам известно, условно выражают уравнением:



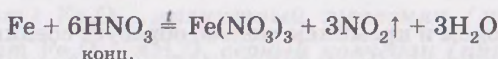
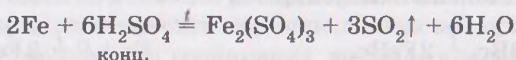
В отсутствие кислорода железо в воде не растворяется. При высокой температуре раскаленное железо реагирует с ней, образуя двойной оксид железа Fe_3O_4 :



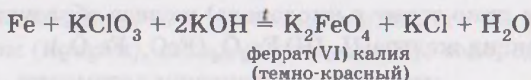
Железо находится в середине электрохимического ряда напряжений металлов, поэтому относится к металлам *средней активности*. Оно реагирует с растворами серной и хлороводородной кислот, вытесняя из них водород и образуя *соли железа(II)*:



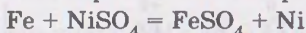
Концентрированные серная и азотная кислоты при обычной температуре пассивируют железо. При *нагревании* железо реагирует с ними, образуя *соли железа(III)*:



Разбавленные растворы щелочей на железо практически не действуют. Однако при нагревании железных опилок с щелочным расплавом сильных окислителей образуется *феррат(VI)*, или просто феррат — соль не выделенной в свободном состоянии железной кислоты:

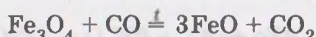
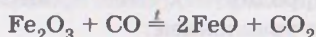


Из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:



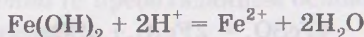
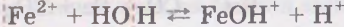
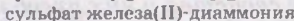
СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II)

Оксид железа(II) FeO представляет собой черный порошок. Его получают восстановлением оксида железа(III) или оксида железа(II, III) оксидом углерода(II):



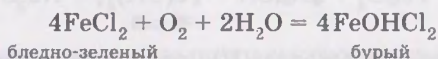
$$\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe(OH)}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

белый

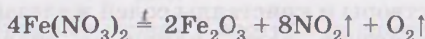
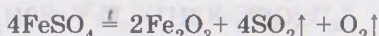

$$\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}^{2+} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$$

$$\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$$

$$\underset{\text{белый}}{4\text{Fe(OH)}_2} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \underset{\text{бурый}}{4\text{Fe(OH)}_3}$$

$$3\text{FeO} + 10\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$$

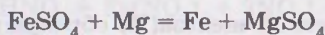
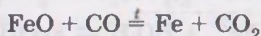

Восстановительные свойства характерны и для солей железа(II). При стоянии на воздухе их водные растворы меняют окраску — буреют вследствие окисления иона железа(II) растворенным кислородом до железа(III):



При нагревании сульфатов и нитратов железа(II) протекает внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся образованием оксида железа(III):

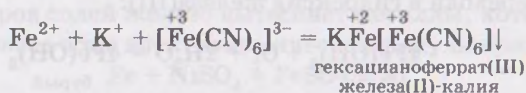
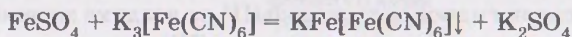


Однако под действием более сильных восстановителей соединения железа(II) могут восстанавливаться до железа, проявляя *окислительные свойства*:



Следовательно, соединения железа(II) проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*, но *восстановительные свойства* у них *преобладают*.

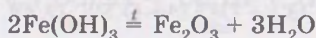
Качественная реакция на катион Fe^{2+} — взаимодействие с гексацианоферратом(III) калия (красной кровяной солью) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, приводящее к образованию осадка синего цвета:



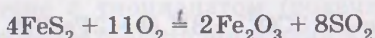
СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III)

Оксид железа(III) Fe_2O_3 представляет собой порошок бурого цвета. Его получают:

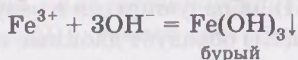
- ♦ разложением гидроксида железа(III):



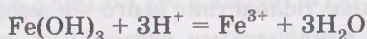
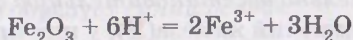
- ♦ окислением серного колчедана (пирита):



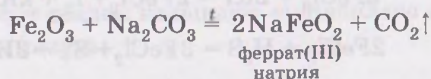
При действии щелочей на растворы солей железа(III) выпадает бурый осадок гидроксида железа(III):



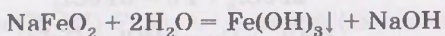
Оксид и гидроксид железа(III) проявляют *слабовыраженные амфотерные свойства* (с преобладанием основных). Они легко реагируют с кислотами:



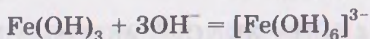
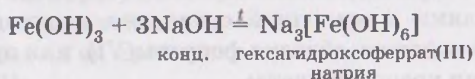
Оксид железа(III) не взаимодействует с растворами щелочей, но при *сплавлении* с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов может образовывать ферраты(III) (ферриты):



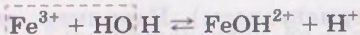
При действии воды ферраты(III) полностью гидролизуются:



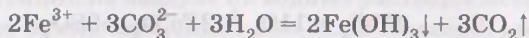
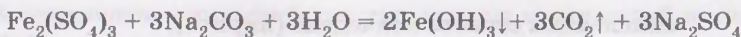
Гидроксид железа(III) реагирует с *концентрированными* растворами щелочей лишь при длительном нагревании:



Гидроксид железа(III) проявляет более слабые основные свойства по сравнению с гидроксидом железа(II), поэтому соли железа(III) гидролизуются в *большей степени* и их растворы имеют сильнокислотную среду:



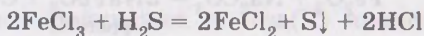
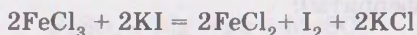
Со слабыми кислотами (например, с угольной) железо(III) не образует солей:



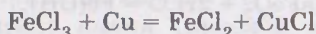
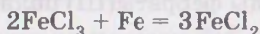
Растворы солей железа(III) окрашены в желто-бурый цвет, что обусловлено присутствием в них гидроксокатионов или гидроксида железа(III), образующихся в результате гидролиза.

Сульфат железа(III) образует двойные соли — квасцы — с солями щелочных металлов и аммония, например $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат железа(III)-аммония, или железоаммонийные квасцы.

Соединения железа(III), как и соединения железа(II), проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*, но в отличие от соединений железа(II), у них *преобладают окислительные свойства*. Вследствие этого железо(III) не образует солей с анионами (кислотными остатками), которые проявляют восстановительные свойства (I^- , S^{2-} и др.), на что в таблице растворимости солей указывает прочерк. При попытке получить такие соли реакцией обмена образуются соединения железа(II):

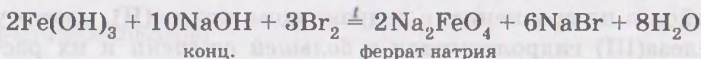
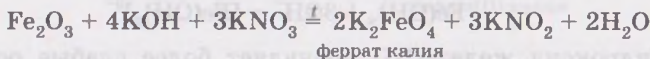


Ионы Fe^{3+} окисляют и металлы:

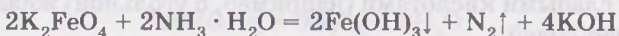


Последняя реакция протекает при травлении медных плат.

Однако при окислении соединений железа(III) сильными окислителями в щелочной среде они проявляют *восстановительные свойства*, образуя ферраты(VI), или просто ферраты — соединения красного цвета:

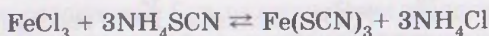


Ферраты — очень сильные окислители (более сильные, чем дихроматы и перманганаты). Например, они даже на холоду окисляют аммиак до азота:

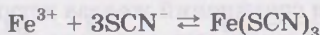


Качественные реакции на катион Fe^{3+} :

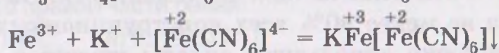
1. Взаимодействие с тиоцианатом (роданидом) аммония NH_4SCN или тиоцианатом (роданидом) калия KSCN :



При этом образуется *малодиссоциирующий* тиоцианат железа(III) (роданид железа(III)) *красно-красного цвета*:



2. Взаимодействие с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который при взаимодействии с катионами железа(III) образует *синий осадок*:

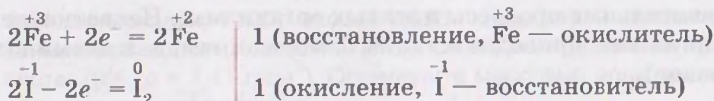
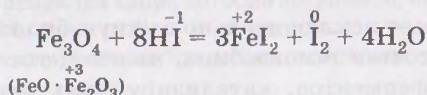
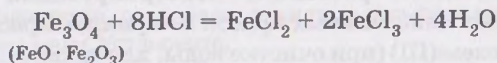


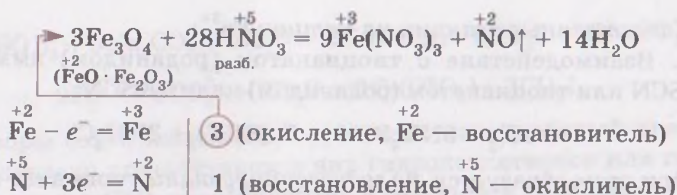
При взаимодействии красной кровяной соли с солями железа(II) и желтой кровяной соли с солями железа(III) образуются соединения *одинакового состава*. В лаборатории этот осадок называют *турбулева синь*, или *берлинская лазурь*.

ДВОЙНОЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА(II, III)

Оксид железа(II, III) Fe_3O_4 — двойной (смешанный) солеобразный оксид. Это вещество черного цвета. Его можно рассматривать как соль $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ — метаферрат(III) железа(II) (метаферрит железа(II)). Он образуется при взаимодействии железа с кислородом или парами воды.

Как двойной оксид он проявляет свойства соединений железа(II) и железа(III):





На способности соединений железа вступать в окислительно-восстановительные процессы основано поглощение кислорода гемоглобином крови.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Железо — основной металл современности. На его основе изготавливается не менее 90% всех конструкционных материалов. Наиболее широко используют сплавы железа с углеродом — сталь, чугун, свойства которых зависят как от содержания углерода, так и от наличия различных легирующих компонентов (Cr, Mn, Ni, Si, Mb и др.).

Железо сегодня — это гидроэлектростанции и опоры линий электропередач, трубопроводы для воды, нефти, газа. Это автомобили, тракторы, подводные лодки и железные дороги. Это консервные банки, детские коляски, ножи, гвозди, иголки и т. д.

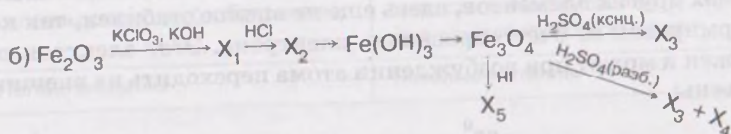
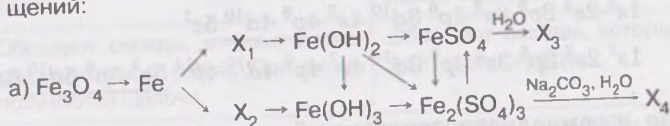
Железо и его соединения применяют в качестве катализаторов. Из оксида железа(III) получают ферриты (ферраты(III)), которые используют как магнитные материалы.

Из солей железа наиболее широкое применение находят хлорид железа(III) (при очистке воды, в текстильной промышленности при окраске тканей), железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (для борьбы с вредителями растений, консервирования древесины, приготовления минеральных красок и чернил, в красильном деле) и сульфат железа(III) (при очистке воды, для травления металлов).

Железо играет исключительно важную биологическую роль. Оно входит в состав гемоглобина, являющегося переносчиком кислорода, и ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы в живых организмах. Нехватка железа в организме приводит к таким заболеваниям, как анемия (малокровие).

- Сравните свойства железа и его соединений со свойствами хрома и марганца и их соединений. Есть ли между ними сходство? В чем оно выражается? Ответ подтвердите, составив уравнения реакций.
- Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:

$$\text{FeO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \quad \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}$$
- На смесь растворов солей железа(II) и (III) действовали в одном случае сероводородной водой, в другом — раствором сульфида аммония. Напишите уравнения реакций, протекающих в каждом случае.
- В уравнении реакции $\text{FeSO}_4 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$ сумма коэффициентов в правой части равна:
 а) 15; б) 13; в) 8; г) 11.
- Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



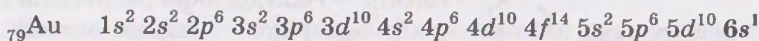
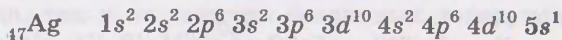
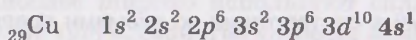
Определите неизвестные вещества. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Уравнения реакций обмена напишите в молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.

- Железная пластинка, опущенная в раствор сульфата меди(II), покрывается слоем меди. Установите:
 а) количество вещества меди, которая выделится, если в раствор переходит 5,6 г железа;
 б) увеличится или уменьшится масса пластинки после окончания опыта.
- Железную окалину Fe_3O_4 массой 7,656 г обработали концентрированным раствором объемом 31,9 см³ с массовой долей азотной кислоты 70% ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$). Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

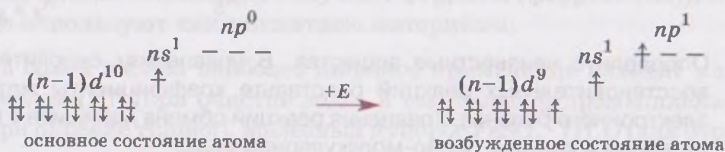
МЕДЬ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ
ГЛАВНОЙ И ПОБОЧНОЙ ПОДГРУПП I ГРУППЫ

Побочную подгруппу I группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева составляют *медь, серебро, золото*. В атомах элементов подгруппы меди на d -подуровне предвнешнего уровня должны находиться по девять электронов, однако вследствие устойчивости конфигурации d^{10} происходит «проскок» одного из s -электронов на $(n-1)d$ -подуровень. Поэтому атомы меди, серебра и золота на s -подуровне внешнего энергетического уровня имеют по одному, а на предвнешнем — по 18 электронов:



Однако восемнадцатиелектронный уровень, устойчивый в атомах других элементов, здесь еще не вполне стабилен, так как сформирован за счет «проскока» электрона. Этот электрон подвижен и может при возбуждении атома переходить на внешний уровень:



Поэтому атомы элементов подгруппы меди, в отличие от элементов главной подгруппы I группы, в соединениях могут проявлять степени окисления +1, +2 и +3, что не соответствует номеру группы в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Радиусы атомов меди, серебра и золота меньше радиусов атомов щелочных металлов, что обуславливает более высокие значения их электроотрицательности. Это приводит к большим различиям в химических свойствах между металлами, образованными атомами элементов этих подгрупп (табл. 40).

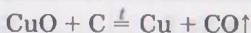
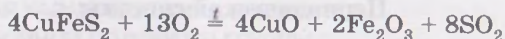
**Сравнительная характеристика некоторых свойств металлов,
образованных атомами элементов I группы
Периодической системы**

Свойства Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	Свойства Cu, Ag, Au
Простые вещества — <i>активные</i> щелочные металлы, сильные восстановители	Простые вещества — <i>малоактивные (благородные)</i> металлы, слабые восстановители
Атомы легко окисляются, а ионы с трудом восстанавливаются	Атомы с трудом окисляются, ионы легко восстанавливаются
Химическая активность металлов возрастает сверху вниз	Химическая активность металлов уменьшается сверху вниз
Находятся в начале электрохимического ряда напряжений металлов	Стоят в конце электрохимического ряда напряжений металлов — <i>после</i> водорода
Образуют оксиды, которые легко соединяются с водой. При этом получаются щелочи	Образуют оксиды, которые с водой не реагируют
Ионы щелочных металлов не склонны к комплексообразованию	Ионы меди, серебра и золота во всех степенях окисления — хорошие комплексообразователи
Легкие металлы	Тяжелые металлы

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ
И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ**

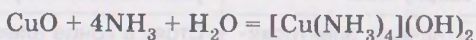
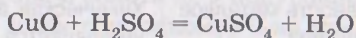
Медь сравнительно мало распространена в природе: на долю ее приходится 0,01% массы земной коры. В природе чаще встречаются соединения меди с серой: *медный блеск* Cu_2S , *медный колчедан (халькопирит)* CuFeS_2 и др.; реже — кислородсодержащие: *куприт* Cu_2O , *малахит* $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и др. Встречается медь и в самородном состоянии, иногда в виде крупных самородков (массой до нескольких тонн). Этим, а также сравнительной легкостью обработки меди объясняется то, что она использовалась человеком еще в глубокой древности.

Для получения меди используют преимущественно сульфидные руды, которые первоначально обжигают до оксида меди(II), а затем восстанавливают углем (коксом):



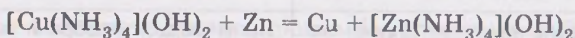
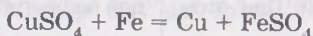
Пирометаллургическим методом получают загрязненную медь — «черновую», которую очищают от примесей *электролитическим рафинированием* (см. с. 220).

Получают медь и гидрометаллургическим способом. С этой целью медную руду обрабатывают растворами серной кислоты или аммиака:



гидроксид
тетраамминмеди(II)

Медь, перешедшую в раствор, восстанавливают более активным металлом:

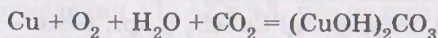


Медь — металл красного цвета, довольно мягкий, легко поддается прокатке и вытягиванию, хорошо проводит тепло и электрический ток, уступаая в этом отношении только серебру.

В соединениях медь проявляет степени окисления +1, +2, +3. Наиболее устойчива степень окисления +2.

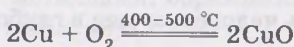
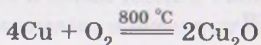
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

Медь — химически малоактивный металл, в сухом воздухе и при комнатной температуре не окисляется, но во влажном воздухе в присутствии оксида углерода(IV) покрывается зеленым налетом карбоната гидроксомеди(II):

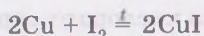
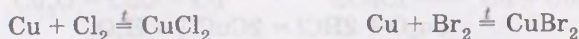


карбонат гидроксомеди(II)

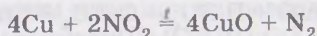
При нагревании медь реагирует с достаточно сильными окислителями. При взаимодействии с кислородом в зависимости от условий образует оксиды меди(I) и (II):



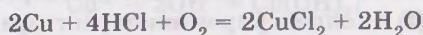
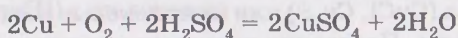
В реакциях с галогенами образует галогениды меди(II) и только с иодом — иодид меди(I):



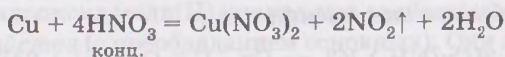
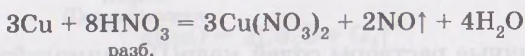
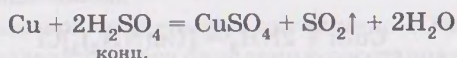
Медь также взаимодействует с некоторыми оксидами неметаллов:



В электрохимическом ряду напряжений металлов медь стоит после водорода и не вытесняет его из кислот, поэтому разбавленные соляная и серная кислоты на нее не действуют. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием солей меди(II):

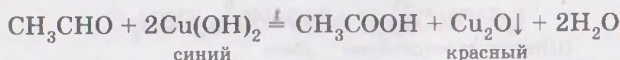


Медь растворяется в кислотах-окислителях — в концентрированной серной и азотной любой концентрации:

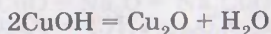


СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I)

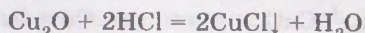
Оксид меди(I) Cu_2O красного цвета, в природе встречается в виде минерала *куприта*. В лаборатории его получают восстановлением свежееосажденного гидроксида меди(II), например альдегидами (уксусным альдегидом) или глюкозой:



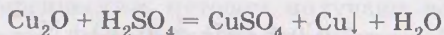
Оксид меди(I) обладает основными свойствами. Соответствующий ему гидроксид неустойчив — распадается уже при обычной температуре:



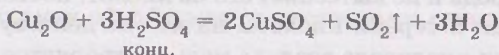
При действии на оксид меди(I) галогеноводородными кислотами получают галогениды меди(I), например:



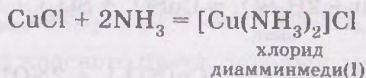
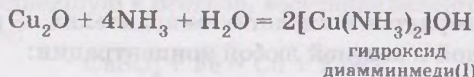
Многие соли меди(I) и кислородсодержащих кислот не получены. При растворении оксида меди(I) в кислородсодержащих кислотах, например в серной, образуются соли меди(II) и медь:



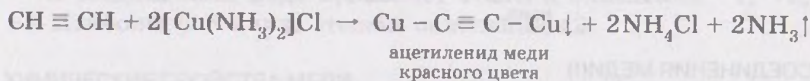
В концентрированной серной кислоте образуются только соли меди(II):



Из соединений меди(I) устойчивы, как правило, нерастворимые вещества (CuCl , Cu_2S) или комплексные соединения, например аммиакаты. Последние получают растворением оксида или хлорида меди(I) в концентрированном растворе аммиака:

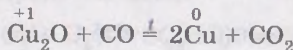


Аммиачные растворы солей меди(I) взаимодействуют с ацетиленом, образуя ацетиленид меди:

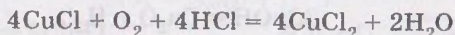
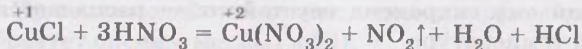


В окислительно-восстановительных реакциях соединения меди(I) проявляют *окислительно-восстановительную двойственность*:

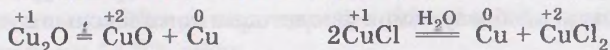
♦ как окислители они реагируют с сильными восстановителями:



♦ как восстановители они реагируют с более сильными окислителями:

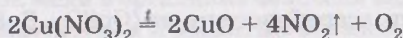
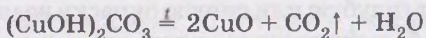


Для них возможны реакции *диспропорционирования*:

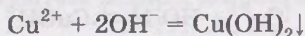


СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II)

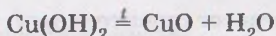
Оксид меди(II) CuO черного цвета, в природе встречается в продуктах выветривания некоторых медных руд. В лаборатории его получают окислением меди при нагревании или прокаливанием карбоната гидроксомеди(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, нитрата меди(II):



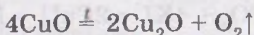
Гидроксид меди(II) (синего цвета) получают при взаимодействии солей меди(II) с щелочами:



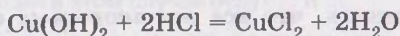
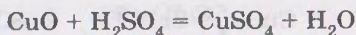
При нагревании, даже слабom, он разлагается:



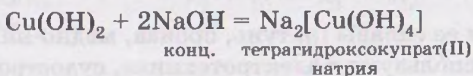
При более высокой температуре оксид меди(II) вступает в реакцию внутримолекулярного окисления-восстановления:



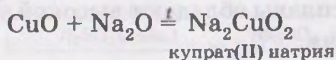
Оксид и гидроксид меди(II) проявляют *слабовыраженные амфотерные свойства* (с преобладанием основных). Они легко взаимодействуют с кислотами:



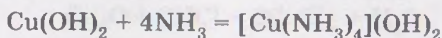
При взаимодействии с концентрированными (более 40%) растворами щелочей получают комплексные соли:



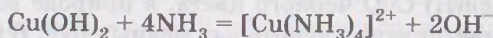
При сплавлении с оксидами щелочных металлов образуются *купраты(II)*, например:



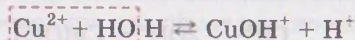
Гидроксид и оксид меди(II) легко взаимодействуют с раствором аммиака, образуя сине-фиолетовые комплексные соединения:



гидроксид
тетраамминмеди(II)

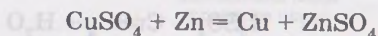
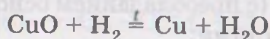
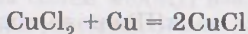
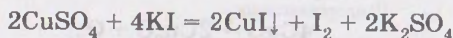


Ионы меди в водном растворе существуют в виде комплексов сине-голубого цвета — тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, что обуславливает голубую или синюю окраску водных растворов солей меди(II) и большинства ее кристаллогидратов. Безводные соли меди(II) чаще всего белого цвета (CuSO_4 , CuF_2) или окрашены в темно-коричневый (CuCl_2) либо черный (CuBr_2 , CuS) цвет. В водном растворе соли меди(II) гидролизуются:



Их растворы имеют кислотную среду.

В окислительно-восстановительных реакциях соединения меди(II) проявляют *окислительные* свойства. Они могут восстанавливаться как до соединений меди(I), так и до меди:



Следует помнить, что *все растворимые соединения меди ядовиты*.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Медь и ее сплавы (латунь, бронза, медно-никелевые сплавы) широко используют в электротехнике, судостроении. Из них изготавливают электропровода, радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской и т. д. Медные сплавы обладают высокой устойчивостью к атмосферной коррозии.

В ювелирной промышленности применяют сплавы золота и серебра с медью. Например, серебро 875-й пробы содержит 87,5% серебра и 12,5% меди.

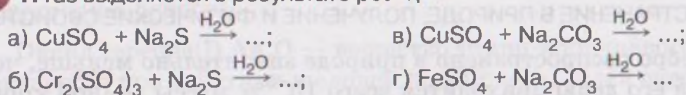
Многие соединения меди используют для получения минеральных красок, разнообразных по цвету: синих, зеленых, коричневых, фиолетовых и черных. Ряд солей применяют в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений, например смесь раствора медного купороса и известкового молока (бордоскую жидкость).

Медь — важный компонент животных и растительных организмов. Недостаток меди в организме человека ведет к уменьшению количества гемоглобина и развитию анемии.

Медь — важнейший микроэлемент, участвующий в процессе фотосинтеза, влияет на усвоение растениями азота из почвы, принимает участие в синтезе белков, жиров, витаминов.

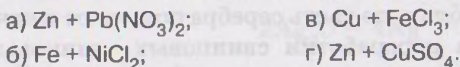
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Газ выделяется в результате реакций:



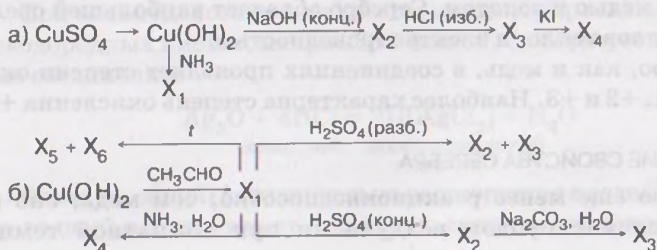
Закончите уравнения этих реакций.

Т 2. При взаимодействии металлов с водными растворами солей свободный металл *не выделяется* в случае:

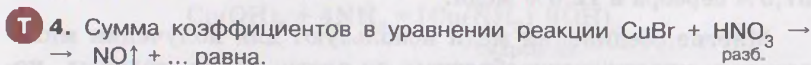


Продуктами реакции в этом случае будут ... и ...

3. Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам превращений:



Определите неизвестные вещества. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.



- а) 35; б) 43; в) 47; г) 39.

5. Смешали 300 г 16%-ного раствора сульфата меди(II) и 100 г раствора с массовой долей сульфида натрия 7,8%. В полученный раствор опустили железную пластинку. Через некоторое время пластинку вынули и взвесили. Ее масса увеличилась на 0,8 г. Определите массовые доли растворенных веществ в полученном растворе.
6. Рассчитайте количество вещества продуктов, образовавшихся на катоде, аноде и около анода после электролиза раствора, содержащего 37,6 г нитрата меди(II).

§ 72

СЕРЕБРО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь; на его долю приходится всего $10^{-5}\%$ массы земной коры. В природе оно встречается преимущественно в виде сульфида, часто вместе с сульфидами других металлов, например свинца, меди, цинка. Подобно меди, серебро в природе встречается и в *самородном* состоянии. Большую часть серебра получают в качестве побочного продукта переработки свинцовых, цинковых, медных руд.

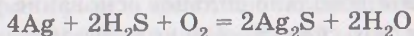
Серебро — благородный металл с красивым серебристо-белым блеском. Оно ковко и пластично. По твердости серебро стоит между медью и золотом. Серебро обладает наибольшей среди всех металлов тепло- и электропроводностью.

Серебро, как и медь, в соединениях проявляет степени окисления +1, +2 и +3. Наиболее характерна степень окисления +1.

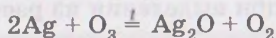
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРА

Серебро еще менее реакционноспособно, чем медь; оно не окисляется кислородом воздуха ни при комнатной темпе-

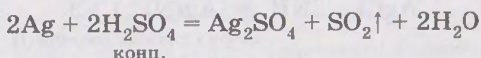
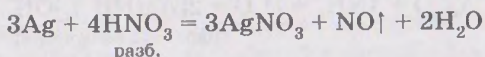
ратуре, ни при нагревании. Однако оно взаимодействует с серой и сероводородом. Так, серебряные предметы чернеют под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода или при соприкосновении с пищевыми продуктами, содержащими соединения серы. Это результат образования на их поверхности черного сульфида серебра:



Озон действует на серебро при небольшом нагревании:

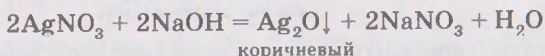


Серебро, как и медь, расположено в электрохимическом ряду напряжений металлов после водорода, поэтому не реагирует с разбавленной серной и соляной кислотами, но растворяется в кислотах-окислителях:

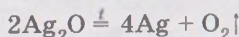


СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА

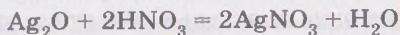
Оксид серебра(I) Ag_2O — вещество темно-коричневого цвета, образуется при действии щелочей на растворы солей серебра:



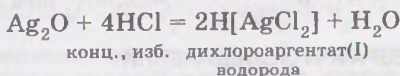
При нагревании (даже небольшом) разлагается:



Это основной оксид, он растворяется в кислотах, образуя соли серебра(I):

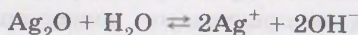


При взаимодействии с избытком концентрированных галогеноводородных кислот, например соляной, он образует комплексные соединения:



Оксид серебра(I) незначительно растворяется в воде (0,017 г/л), его водный раствор имеет щелочную среду и, подобно щелочам,

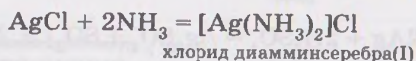
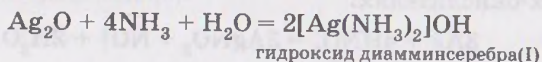
осаждают гидроксиды некоторых металлов из растворов их солей. Очевидно, оксид серебра(I) слабо взаимодействует с водой по схеме:



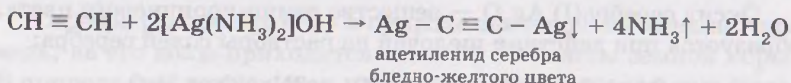
В результате в растворе образуется гидроксид серебра, представляющий собой довольно сильное основание. Последнее подтверждается тем, что *соли серебра не гидролизуются*.

Гидроксид серебра AgOH существует только в очень разбавленных растворах и при выделении из раствора разлагается на оксид и воду.

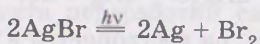
Подобно соединениям меди(I) осадки оксида и хлорида серебра растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных соединений:



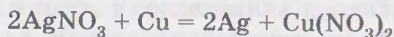
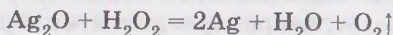
Аммиачный раствор оксида серебра взаимодействует с ацетиленом, образуя ацетиленид серебра:



Галогениды серебра(I) легко разлагаются под воздействием света, подвергаясь внутримолекулярному окислению-восстановлению:



В окислительно-восстановительных реакциях соединения серебра(I) проявляют *окислительные свойства*: они легко восстанавливаются до серебра:



ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Вследствие высокой электропроводности серебро применяют в радиоэлектронике и электротехнике. Оно идет на изготовление

украшений, предметов домашнего обихода, химической посуды и медицинских инструментов.

Соединения серебра применяют для изготовления зеркал. На светочувствительности галогенидов серебра, особенно бромидов, основано их применение в фотографии для изготовления фотоматериалов — фотобумаги, фотопленок, диапозитивных пластинок. Ионы серебра даже в очень низкой концентрации (около 10^{-10} моль/л) стерилизуют (обеззараживают) питьевую воду.



Лабораторный опыт 19

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА И КОМПЛЕКСНОГО ОСНОВАНИЯ СЕРЕБРА



Серебро — дорогостоящий металл, поэтому для опытов берут минимальные объемы растворов солей серебра — 2–3 капли (так, чтобы раствор лишь покрывал дно пробирки). Осадки и растворы, содержащие серебро, сливают в специальную посуду и направляют на переработку с целью извлечения серебра.

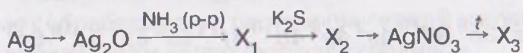
В пробирку с раствором нитрата серебра (2–3 капли) прибавьте несколько капель раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметьте его цвет.

К полученному осадку оксида серебра прибавляйте по каплям раствор аммиака. Наблюдайте растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра.

Составьте молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



Определите неизвестные вещества. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Уравнения реакций ионного обмена напишите в кратком ионно-молекулярном виде.

Т 2. В четырех пробирках находятся порошки оксида меди(II), оксида железа(III), серебра и железа. Для того чтобы распознать эти вещества, используя только один реактив, в каждую пробирку необходимо прилить раствор:

- а) NaOH; б) HCl; в) H₂O; г) Na₂CO₃.

Напишите уравнения протекающих реакций.

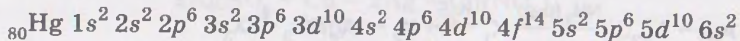
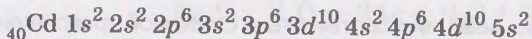
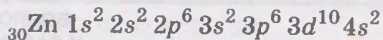
- Образец серебряной монеты массой 0,3 г растворили в азотной кислоте и осадили из полученного раствора серебро в виде хлорида. Масса осадка после промывания и высушивания равна 0,199 г. Вычислите массовую долю (%) серебра в монете.
- В раствор нитрата серебра массой 150 г опустили цинковую пластинку массой 18 г. По окончании реакции пластинку обмыли, высушили и взвесили. Масса ее стала 20 г. Вычислите массовую долю (%) нитрата серебра в исходном растворе.
- Напишите уравнение реакции нитрата серебра с сульфатом железа(II). Рассчитайте массу серебра, которое выделится, если в реакции участвует 10 л раствора ($\rho = 1,078 \text{ г/см}^3$) с массовой долей сульфата железа(II) 8%.

§ 73

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ. ЦИНК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

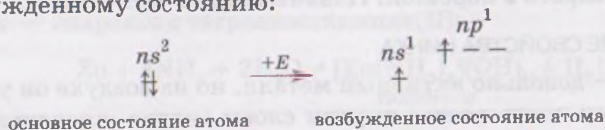
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

В побочную подгруппу II группы Периодической системы Д. И. Менделеева входят элементы *цинк, кадмий, ртуть*. Атомы этих элементов характеризуются полностью заполненными $(n-1)d$ - и ns -подуровнями. Электронные формулы атомов:

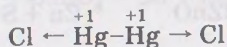


В отличие от элементов подгруппы меди в атомах цинка, кадмия и ртути d -подуровень *стабилен* и его электроны не принимают участия в образовании химических связей. Поэтому атомы

проявляют в соединениях степень окисления +2, что отвечает возбужденному состоянию:



Ртуть, кроме того, образует соединения, в которых ее степень окисления равна +1. Однако эти соединения всегда димеризованы, например хлорид ртути(I):



В этих соединениях ртуть двухвалентна.

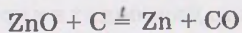
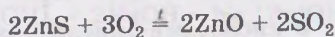
Закономерности изменения свойств веществ, образованных атомами элементов подгруппы цинка, во многом сходны с особенностями изменения свойств веществ в подгруппе меди:

- ♦ с увеличением атомного номера элемента также уменьшается химическая активность металлов; ртуть по своему характеру приближается к благородным металлам;
- ♦ ионы элементов подгруппы цинка также являются комплексообразователями;
- ♦ эти металлы также относятся к тяжелым металлам.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА

На долю цинка приходится 0,01% массы земной коры. Он входит в состав полиметаллических руд и встречается в виде минералов *галмея* $ZnCO_3$ и *цинковой обманки* ZnS , из которых его и выделяют. Цинк получают двумя методами:

♦ *пирометаллургическим* — обогащенную руду подвергают обжигу, полученный оксид восстанавливают углем (коксом):



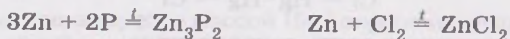
♦ *гидрометаллургическим* — обожженную руду (концентрат) обрабатывают раствором серной кислоты, из полученного сульфата цинк выделяют электролизом.

Цинк — металл голубовато-серебристого цвета. При обычной температуре он хрупок, но при 100–150 °С становится пластичным настолько, что его можно прокатывать в листы и протяги-

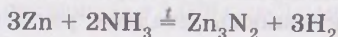
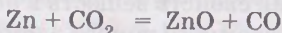
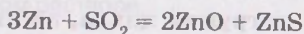
вать в проволоку. Выше 200 °С он опять делается хрупким, его можно растирать в порошок. Плавится цинк при 419,5 °С.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА

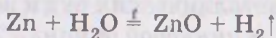
Цинк — довольно активный металл, но на воздухе он устойчив, так как покрывается тонким слоем оксида, предохраняющим его от дальнейшего окисления. При нагревании цинк реагирует с простыми веществами — неметаллами (галогены, кислород, сера, фосфор; *исключением является азот*):



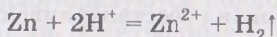
Цинк способен также реагировать с оксидами неметаллов и аммиаком:



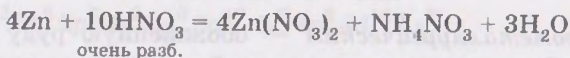
Местоположение в электрохимическом ряду напряжений металлов свидетельствует о том, что цинк довольно *активный* металл, но вода при обычных условиях почти не действует на него. Это объясняется тем, что образующийся на его поверхности гидроксид практически нерастворим, что препятствует дальнейшему течению реакции. Однако при температуре красного каления цинк окисляется под действием водяных паров:



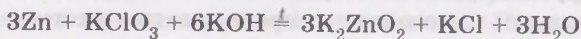
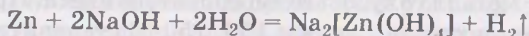
Цинк интенсивно взаимодействует с кислотами, которые являются окислителями за счет ионов водорода:



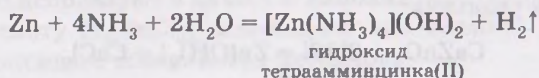
Цинк реагирует с кислотами-окислителями как активный металл, например:



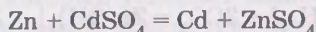
Цинк, как и алюминий, хорошо растворяется в растворах щелочей и окисляется щелочными расплавами окислителей:



Но в отличие от алюминия, цинк растворяется и в водном растворе аммиака, так как образует хорошо растворимый комплекс — гидроксид тетраамминцинка(II):

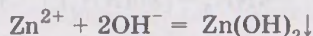


Цинк восстанавливает менее активные металлы из растворов их солей:

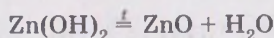


СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

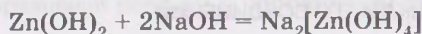
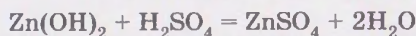
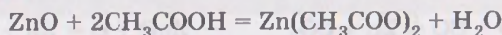
Оксид цинка ZnO — рыхлый белый порошок, при нагревании желтеет, в воде практически нерастворим. Соответствующий ему гидроксид образуется в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей цинка:



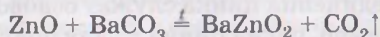
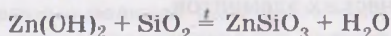
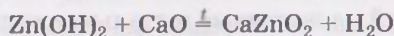
Это термически неустойчивое соединение:



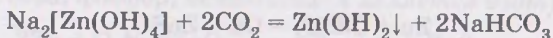
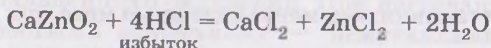
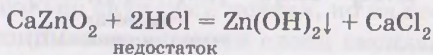
Оксид и гидроксид цинка обладают *амфотерными* свойствами. Они легко растворяются как в растворах кислот, образуя соли *катионного* типа, так и в растворах щелочей, образуя соли *анионного* типа:



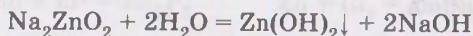
При сплавлении оксид и гидроксид цинка взаимодействуют с основными и кислотными оксидами, карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов:



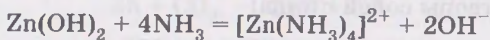
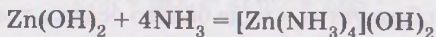
Соли цинка анионного типа, подобно аналогичным солям алюминия, хрома, железа и т. д., устойчивы в щелочной среде. Они легко вступают в реакции с кислотами, в том числе такой слабой, как угольная:



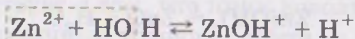
В водном растворе цинкаты гидролизуются:



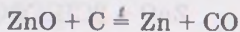
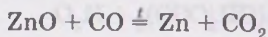
Гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака:



Соли цинка катионного типа также гидролизуются в водном растворе, но их раствор имеет кислотную среду:



Хотя цинк в соединениях имеет высшую степень окисления, для него не характерны окислительные свойства, так как эта степень окисления для цинка устойчива. Цинк восстанавливают из оксида действием сильных восстановителей:



Соединения цинка ядовиты.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

В виде оцинкованного стального проката цинк идет на изготовление ведер, желобов на крышах, его употребляют в качестве кровельного материала. Значительная часть цинка расходуется на производство сплавов с алюминием, медью и магнием, для нанесения покрытий на железные и стальные изделия, на изготовление гальванических элементов.

Некоторые соединения цинка служат основой для изготовления красок (например, оксид цинка — для получения цинковых

белил), другие употребляют в медицине в качестве антисептических средств (хлорид и сульфат цинка). Оксид цинка применяют в медицине и косметике для приготовления различных мазей, также его используют в качестве наполнителя резины. «Травленную» кислоту $\text{H}_2[\text{ZnCl}_4]$ используют при паянии, так как она удаляет оксиды с поверхности металлов.

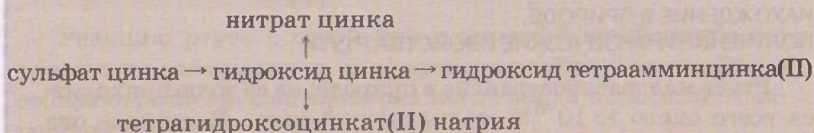
Цинк важен для всех форм жизни. Он необходим для нормального функционирования клеточных систем. Цинк входит в состав фермента, который ускоряет разложение гидрокарбонатов в крови и тем самым обеспечивает необходимую скорость процессов дыхания и газообмена. Он входит также в состав гормона инсулина, регулирует уровень сахара в крови.



Лабораторный опыт 20

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

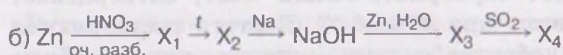
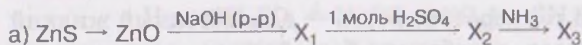
Осуществите следующие превращения:



Напишите краткие ионно-молекулярные уравнения приведенных реакций и сделайте вывод о характере свойств гидроксида цинка и способах его получения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



Определите неизвестные вещества. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса. Уравнения реакций ионного обмена напишите в кратком ионно-молекулярном виде.

2. Напишите уравнение реакции между хлоридом цинка и тетрагидроксоцинкатом(II) натрия.

Т 3. Известный металл массой 13 г обработали разбавленным раствором азотной кислоты. К полученному раствору добавили избыток раствора гидроксида калия, при этом выделилось 1,12 л газа (н. у.). В азотной кислоте был растворен металл:

а) Hg; б) Cu; в) Mn; г) Zn.

4. Вычислите суммарную массу солей, образующихся при взаимодействии 32,5 г цинка с перманганатом калия в сернокислотном растворе.

Т 5. При электролизе раствора хлорида цинка на катоде выделилось 3,25 г металла, а на аноде газ объемом (в литрах, н. у.):

а) 1,12; б) 3,6; в) 2,4; г) 4,48.

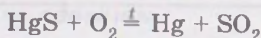
§ 74

РТУТЬ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ,
ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ

Ртуть малораспространена в природе: на ее долю приходится всего около $1 \cdot 10^{-6}\%$ массы земной коры. В природе она встречается главным образом в виде сульфида ртути HgS — *киновари* (вещества ярко-красного цвета), в очень небольших количествах — в самородном виде, вкрапленная в породу в виде капелек.

Ртуть получают обжигом киновари:



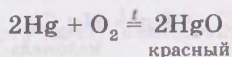
Выделяемые при этом пары ртути конденсируются в специальном приемнике.

При обычной температуре ртуть — единственный жидкий металл, она имеет серебристо-белый цвет, затвердевает при $-38,84^\circ\text{C}$, кипит при $356,95^\circ\text{C}$. В ртути растворяются многие металлы, образуя сплавы (жидкие, тестоподобные или твердые), называемые *амальгами*. Образование амальгам характерно для натрия, калия, серебра, золота, а также цинка, кадмия, олова, свинца. Железо, кобальт, никель и марганец не образуют амальгам.

Ртуть заметно летуча уже при обычной температуре. *Пары ртути очень ядовиты.* При продолжительном воздействии даже ничтожное количество паров может вызвать тяжелое отравление.

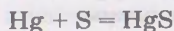
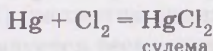
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ

Ртуть — малоактивный металл. На воздухе при обычной температуре она не окисляется. С кислородом воздуха соединяется при продолжительном нагревании до температуры, близкой к температуре кипения, образуя оксид ртути(II):



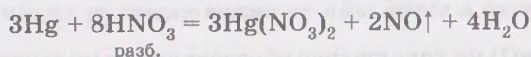
При более сильном нагревании оксид снова распадается на ртуть и кислород.

С хлором и серой ртуть соединяется при комнатной температуре:

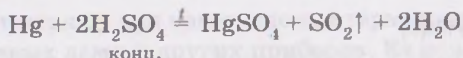


Реакцию ртути с серой при комнатной температуре используют в лабораториях для удаления разлитой ртути. Ртуть собирают, а щели, в которые она могла попасть, посыпают порошком серы.

В ряду напряжений металлов ртуть стоит после водорода, поэтому соляная и разбавленная серная кислоты, а также щелочи на нее не действуют. Ртуть растворяется в азотной кислоте при обычных условиях:



Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании:



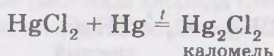
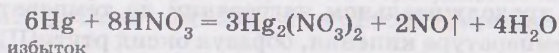
Ртуть обладает некоторыми особенностями.

♦ Это единственный металл, образующий катион Hg_2^{2+} , в котором атомы металла связаны между собой ($-\text{Hg}-\text{Hg}-$). В соединениях, содержащих катион Hg_2^{2+} , ртуть двухвалентна, но степень окисления ее равна +1. Катион Hg_2^{2+} устойчив в водном растворе.

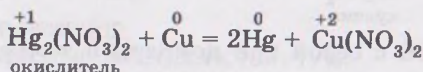
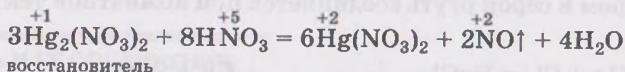
♦ Для ртути неизвестны гидроксиды. В тех случаях, когда можно ожидать их образования, получается безводный оксид ртути(II).

СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ(I)

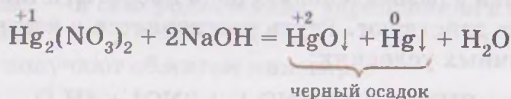
Соли ртути(I) получают действием кислот-окислителей (обычно HNO_3) на *избыток* ртути или взаимодействием соответствующих солей ртути(II) с металлической ртутью:



В химических реакциях соединения ртути(I) могут быть как *восстановителями*, так и *окислителями*:



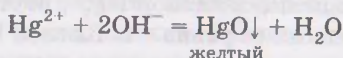
Для них характерны реакции *диспропорционирования*. Так, при действии щелочей на соли ртути(I) получают черный осадок, представляющий собой смесь тонкораздробленной ртути и оксида ртути(II):



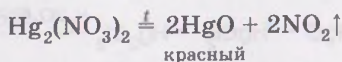
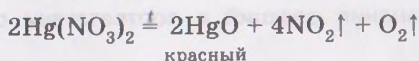
Для ртути(I) *не характерно* образование комплексных соединений.

СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ(II)

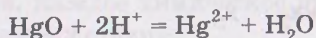
Оксид ртути(II) HgO — вещество желтого или красного цвета в зависимости от условий получения. В виде *желтого* осадка он выпадает при действии избытка щелочи на раствор соли:



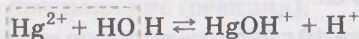
В виде *красного* кристаллического порошка этот оксид образуется при слабом нагревании нитратов ртути(II) и (I):



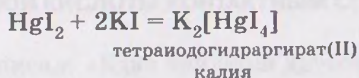
Оксид ртути(II) обладает *основными* свойствами и растворяется в кислотах:



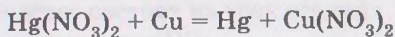
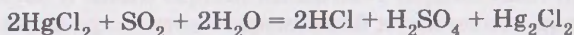
Растворы солей ртути(II) вследствие гидролиза имеют сильноокислотную среду:



В отличие от ионов ртути(I) ионы ртути(II) являются *комплексообразователями*. Например, при растворении иодида ртути(II) (вещества оранжевого цвета) в растворе иодида калия образуется бесцветная комплексная соль:



Соединения ртути(II) являются *окислителями* и могут восстанавливаться до соединений ртути(I) или свободной ртути:



Соединения ртути — *сильные яды даже в очень малых дозах*.

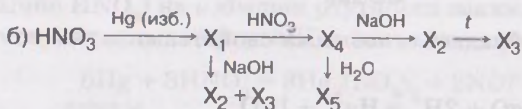
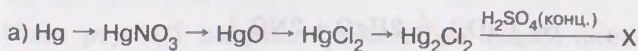
ПРИМЕНЕНИЕ РТУТИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Ртуть применяют для изготовления термометров, манометров, кварцевых ламп и других приборов. Ее используют при электрохимическом получении щелочей и хлора, в металлургии для получения ряда металлов — галлия, таллия, индия, свинца др. Амальгамы натрия используют в качестве восстановителей. Ртутные мази применяют при кожных заболеваниях.

Киноварь используют как пигмент красных красок.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



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

2. При взаимодействии 10 г амальгамы натрия с водой получен раствор щелочи. Для его нейтрализации потребовалось 50 г раствора с массовой долей серной кислоты 9,8%. Вычислите массовую долю натрия в амальгаме.

Химия и химическая технология

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.

§ 75

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:

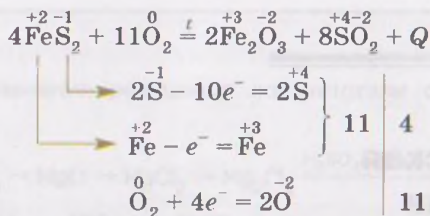
- 1) получение оксида серы(IV);
- 2) каталитическое окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI);
- 3) образование серной кислоты из оксида серы(VI).

Схема производства серной кислоты представлена на рис. 51 (стр. 363).

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)*:



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 высокой температуре 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 подвергается 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* стескает концентрированная серная кислота. При этом очищенный и осушенный обжиговый газ охлаждается, поэтому его подают в теплообменник, где он нагревается газами, выходя-

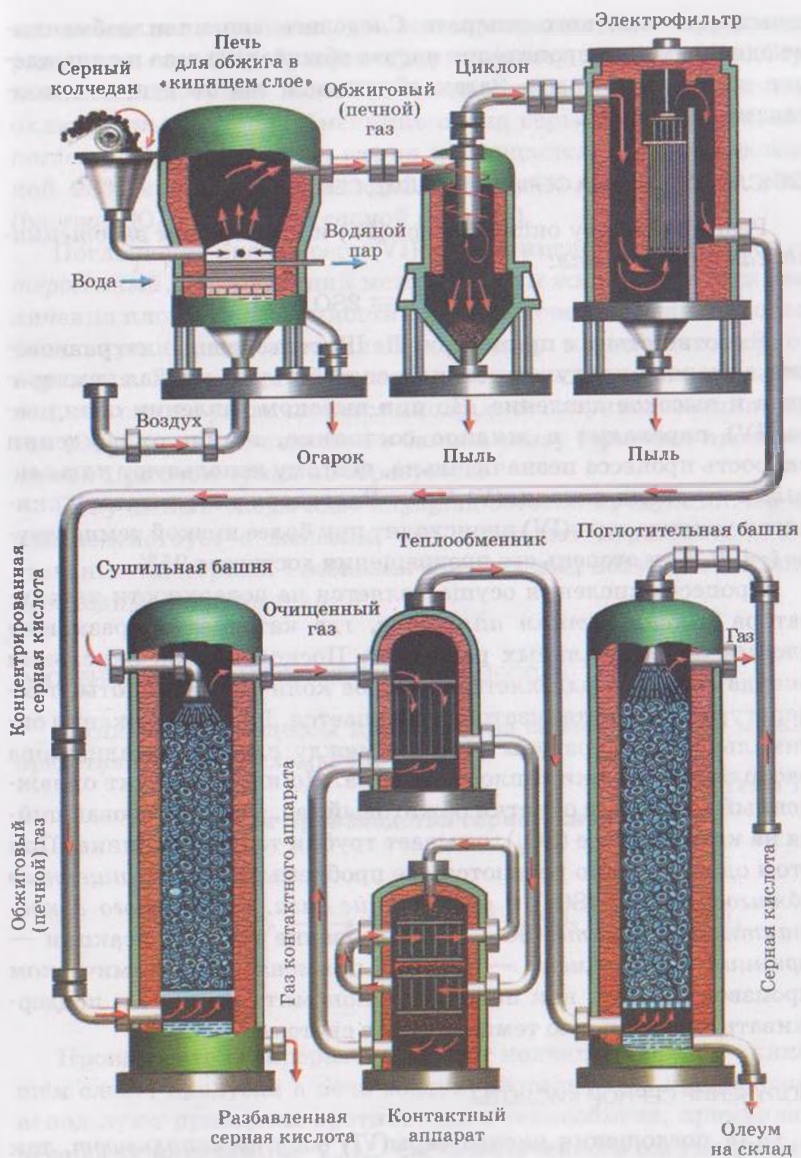
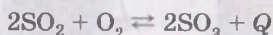


Рис. 51. Схема производства серной кислоты

щими 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 *экзотермическая и обратимая*:

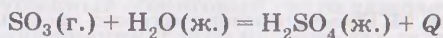


В соответствии с принципом Ле Шателье смещению равновесия в сторону продукта реакции способствуют низкая температура и высокое давление. Но при высоком давлении оксид серы(IV) переходит в жидкое состояние, а при охлаждении скорость процесса незначительна, поэтому используют *катализатор* — оксид ванадия(V) V_2O_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°C) между слоями катализатора располагают трубки теплообменника. По ним проходит охлажденный в процессе очистки обжиговый газ, а газ, образовавшийся на катализаторе (SO_3), омывает трубки теплообменника. При этом одновременно решаются две проблемы: *нагрев очищенного обжигового газа* (SO_2) и *охлаждение газа, полученного в контактном аппарате* (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) направляют в *поглотительную башню*, где он поглощается концентрированной 98%-ной серной кислотой, образуя *олеум* $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ (раствор 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 (SO_3), который подается в башню снизу (*принцип противотока*). При этом туман не образуется.

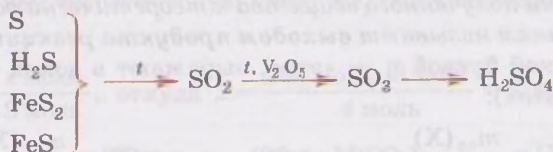
Полученный олеум идет на склад готовой продукции. Он не взаимодействует с железом, что позволяет перевозить его в стальных цистернах. Разбавляя олеум водой, получают кислоту необходимой концентрации.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Химические процессы производства серной кислоты можно представить в виде схемы 15.

Схема 15

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 V_2O_5 . Часть полученного олеума разбавляют водой до 98%-ной серной кислоты и используют для орошения в поглотительной башне.

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. Перечислите оптимальные условия окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI). Как их поддерживают в условиях производства?
4. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения серной кислоты, согласно схеме 15.
5. Составьте схему комплексной переработки пирита.

§ 76

ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

В процессе производства готового продукта получают меньше, чем его должно образоваться в соответствии с теоретическими расчетами. Это связано с тем, что исходные вещества могут реагировать не полностью, а часть продукта — теряться 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 η — «эта»; выражают в долях единицы или процентах):

$$\eta(X) = \frac{m_{\text{пр}}(X)}{m_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{m_{\text{пр}}(X)}{m_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

$$\eta(X) = \frac{\nu_{\text{пр}}(X)}{\nu_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{\nu_{\text{пр}}(X)}{\nu_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

$$\eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)} \cdot 100\%$$

В этих формулах $m_{\text{пр}}(X)$, $v_{\text{пр}}(X)$, $V_{\text{пр}}(X)$ — масса, количество вещества и объем практически полученного вещества X;

$m_{\text{теор}}(X)$, $v_{\text{теор}}(X)$, $V_{\text{теор}}(X)$ — 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



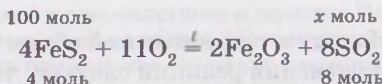
Задача 1. При обжиге 12 кг серного колчедана, не содержащего примесей, получено 9,6 кг оксида серы(IV). Рассчитайте выход продукта реакции.

Дано:

$$m(\text{FeS}_2) = 12 \text{ кг}$$

$$m_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 9,6 \text{ кг}$$

Решение:



Найти: $\eta(\text{SO}_2)$

1. Вычисляем количество вещества FeS_2 :

$$v(\text{FeS}_2) = \frac{m(\text{FeS}_2)}{M(\text{FeS}_2)}; \quad v(\text{FeS}_2) = \frac{12\,000 \text{ г}}{120 \text{ г/моль}} = 100 \text{ моль.}$$

Для вычисления выхода продукта реакции (SO_2) нужно знать $m_{\text{пр}}$ и $m_{\text{теор}}$ оксида серы(IV). Первая величина указана в условии задачи, а вторую нужно рассчитать согласно уравнению реакции.

2. Вычисляем теоретическую массу SO_2 . Из уравнения реакции следует:

$$\frac{100 \text{ моль}}{4 \text{ моль}} = \frac{x \text{ моль}}{8 \text{ моль}}, \text{ откуда } x = \frac{100 \text{ моль} \cdot 8 \text{ моль}}{4 \text{ моль}} = 200 \text{ моль};$$

$$m_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = v_{\text{теор}}(\text{SO}_2) \cdot M(\text{SO}_2);$$

$$m_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = 200 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 12\,800 \text{ г, или } 12,8 \text{ кг.}$$

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%.

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 33,6 \text{ л}$$

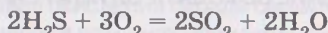
$$\eta(\text{SO}_2) = 90\%$$

Найти: $V_{\text{пр}}(\text{SO}_2)$

Решение:

1,5 моль

x моль



2 моль

2 моль

1. Вычисляем количество вещества H_2S :

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_m}; \quad n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{33,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,5 \text{ моль.}$$

2. Находим теоретический объем SO_2 .

Из уравнения реакции следует, что

$$n_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{S}) = 1,5 \text{ моль};$$

$$V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = n_{\text{теор}}(\text{SO}_2) \cdot V_m;$$

$$V_{\text{теор}}(\text{SO}_2) = 1,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 33,6 \text{ л.}$$

3. Находим объем практически полученного SO_2 .

$$\text{Из формулы } \eta(X) = \frac{V_{\text{пр}}(X)}{V_{\text{теор}}(X)} \text{ следует:}$$

$$V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = \eta(\text{SO}_2) \cdot V_{\text{теор}}(\text{SO}_2); \quad V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 0,9 \cdot 33,6 \text{ л} = 30,24 \text{ л.}$$

Ответ: $V_{\text{пр}}(\text{SO}_2) = 30,24 \text{ л.}$

**ВОПРОСЫ
И ЗАДАНИЯ**

1. При обжиге 1 кг пирита, содержащего 10% примесей, получено 768 г оксида серы(IV). Вычислите выход продукта реакции.
2. Определите количество вещества серной кислоты, которую можно получить из 96 кг серы, если выход продукта составляет 92% (при расчете используйте стехиометрическую схему).
3. Вычислите объем (н. у.) оксида серы(IV), необходимого для получения 200 г оксида серы(VI), если выход продукта составляет 87%.

ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

«Одну из задач прикладной химии составляет отыскание технически выгодного способа получения из азота воздуха его соединений, заключающих ассимилируемый азот. Будущность сельского хозяйства много зависит от открытия подобного способа», — писал Д. И. Менделеев. В настоящее время основным способом связывания атмосферного азота служит синтез аммиака. Аммиак получают из азота и водорода. Технология синтеза аммиака была разработана немецким ученым Ф. Габером в 1904–1907 гг.

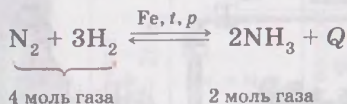


Фриц Габер (Хабер)
(1868–1934)

Немецкий химик-неорганик и технолог. Изучал каталитическую реакцию образования аммиака из азота и водорода при высоких температурах и давлениях. Впервые получил на полужаводской установке жидкий аммиак. Лауреат Нобелевской премии (1918).

Азот получают из воздуха, водород — из природных газов, богатых метаном CH_4 , а также из газов, образующихся при химической переработке каменного угля и нефти. Азот и водород подвергают тщательной очистке от веществ, которые являются каталитическими ядами.

Реакция синтеза аммиака *экзотермическая, обратимая* и протекает с *уменьшением объема*:



В соответствии с принципом Ле Шателье протеканию прямой реакции способствуют низкая температура и высокое давление. Но при низкой температуре скорость реакции незначительна (при обычных условиях азот не взаимодействует с водородом), а при высокой — равновесие сильно сдвинуто влево. Вследствие этого для ускорения реакции используют *катализатор* — железо, активированное добавками оксидов алюминия и калия.

Катализатор позволяет проводить синтез аммиака при температуре 450–500 °С. Но при такой температуре и атмосферном давлении только 0,1% азотоводородной смеси превращается в аммиак. Этот недостаток компенсируют за счет повышения давления.

В настоящее время процесс получения аммиака осуществляют в колонне синтеза при температуре около 500 °С, высоком давлении (~22 МПа) и в присутствии катализатора (рис. 52).

Известно, что при высоких температуре и давлении водород, азот и аммиак разрушают сталь, поэтому корпус колонны синтеза изготавливают из специальных высокопрочных и коррозионно-стойких сортов стали. Для того чтобы стенки корпуса колонны сохраняли прочность в течение продолжительного времени при таких жестких условиях эксплуатации, оставляют щель

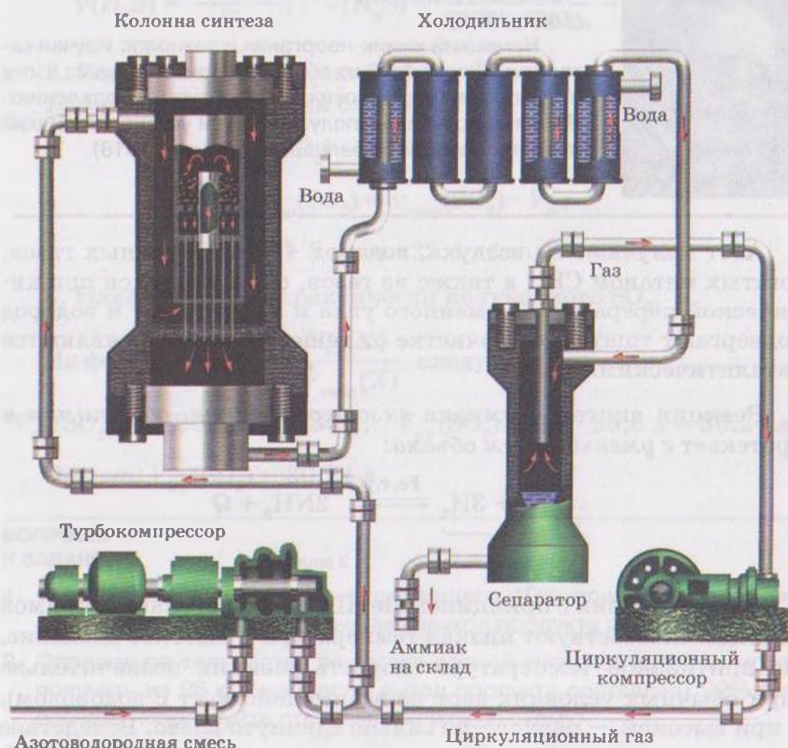


Рис. 52. Схема производства аммиака

между цилиндрической коробкой с катализатором и корпусом колонны. Холодная азотоводородная смесь поступает в колонну сверху через эту щель. Благодаря непрерывному потоку холодных газов температура внутренней поверхности колонны поддерживается в пределах 60–80 °С, в то время как на катализаторе она достигает 400–500 °С.

Теплоту, выделяющуюся в экзотермической реакции синтеза аммиака, используют для подогревания азотоводородной смеси. С этой целью в колонне синтеза установлен трубчатый теплообменник, в котором смесь проходит между трубками, а по трубкам движется прореагировавшая горячая газовая смесь из катализаторной коробки. Так осуществляется *принцип теплообмена*.

Выходящий из колонны синтеза газ содержит всего 12–15% аммиака. Образовавшийся аммиак и непрореагировавшие газы поступают в холодильник, где аммиак сжижается. Его отделяют от газовой смеси в сепараторе, и он поступает на склад готовой продукции. Непрореагировавшие азот и водород смешивают с новой порцией азотоводородной смеси и направляют в колонну синтеза (рис. 53).

Технологический процесс, при котором непрореагировавшие вещества отделяют от продуктов реакции и вновь возвращают в реакционный аппарат, называют *циркуляционным*. Благодаря

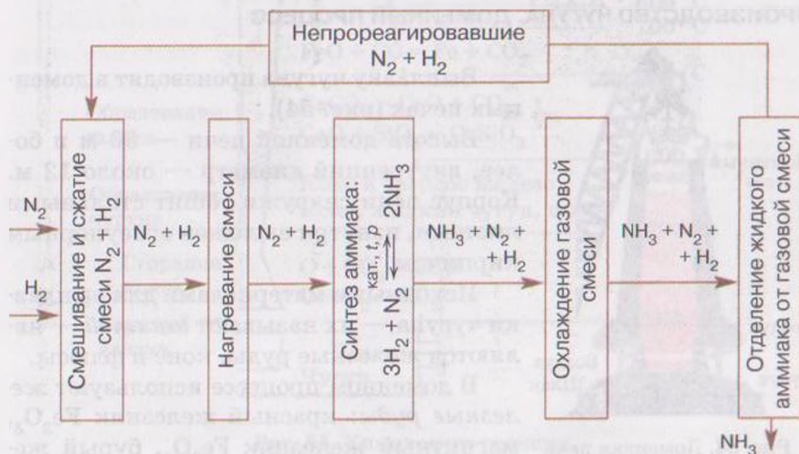


Рис. 53. Схема промышленного получения аммиака

применению циркуляционного процесса использование азотоводородной смеси удается довести до 95%. При этом сокращаются выбросы в атмосферу.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Во сколько раз уменьшается (или увеличивается) объем реакционной смеси при синтезе аммиака?
2. Объясните назначение каждого из аппаратов технологической схемы производства аммиака (рис. 52) и принцип действия колонны синтеза.
3. Какие общие принципы химического производства используют в промышленном синтезе аммиака?
4. Аммиак в обычных условиях — это:
 - а) бесцветная жидкость;
 - б) бесцветный газ с запахом тухлых яиц;
 - в) бесцветный газ с резким удушливым запахом;
 - г) остро пахнущий газ бурого цвета.
5. Вычислите объем водорода (н. у.) и массу азота, необходимых для получения 112 л аммиака, если выход продукта составляет 92%.

§ 78

ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА. ДОМЕННЫЙ ПРОЦЕСС

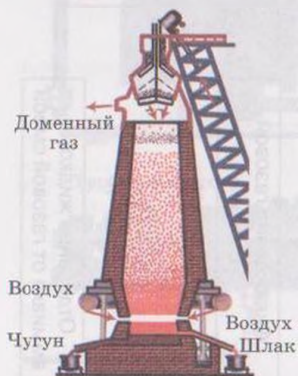


Рис. 54. Доменная печь в разрезе

Выплавку чугуна производят в доменных печах (рис. 54).

Высота доменной печи — 30 м и более, внутренний диаметр — около 12 м. Корпус печи снаружи обшит стальными листами, изнутри выложен огнеупорным кирпичом.

Исходными материалами для выплавки чугуна — их называют *шихтой* — являются железные руды, кокс и флюсы.

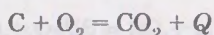
В доменном процессе используют *железные руды*: красный железняк Fe_2O_3 , магнитный железняк Fe_3O_4 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Кокс (уголь) является источником энергии, необходимой для начала реакции, и в то же время служит исходным веществом для получения восстановителя — оксида углерода(II).

Флюсы — преимущественно известняк CaCO_3 или доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — превращают тугоплавкие соединения пустой породы в легкоплавкие соединения — **шлаки**.

Получение чугуна состоит из процессов восстановления железа и превращения пустой тугоплавкой породы в шлак (рис. 55).

В нижней части печи кокс сгорает, образуя оксид углерода(IV). Эта реакция экзотермическая, она обеспечивает энергией все остальные процессы:



Для интенсификации (ускорения) сгорания кокса воздух, подаваемый в доменную печь, обогащают кислородом и предварительно подогревают до температуры 1300°C .

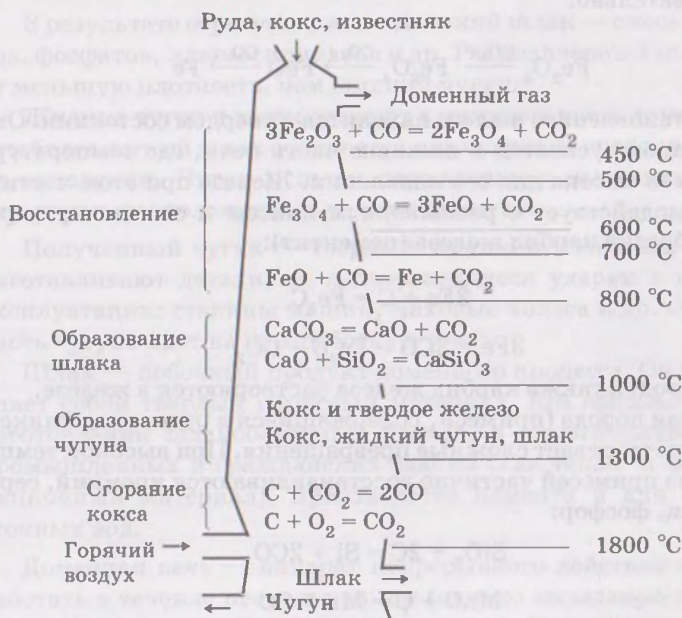


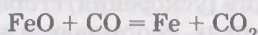
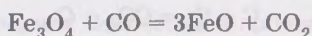
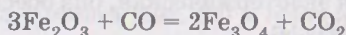
Рис. 55. Химические реакции, протекающие в различных частях доменной печи

Оксид углерода(IV) поднимается вверх и, проходя через слой раскаленного кокса, взаимодействует с ним, восстанавливаясь до оксида углерода(II):

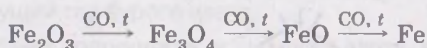


Образовавшийся оксид углерода(II) восстанавливает большую часть руды.

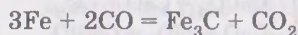
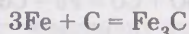
Процесс восстановления руды происходит в верхней части доменной печи при температуре от 450 до 700 °C:



Итак, восстановление железа из оксида железа(III) протекает последовательно:

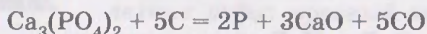
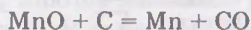
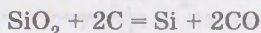


Восстановленное железо находится в твердом состоянии. Оно постепенно опускается в нижнюю часть печи, где температура достаточно высока для его плавления. Железо при этом частично взаимодействует с раскаленным коксом и оксидом углерода(II), образуя карбид железа (цементит):



Углерод, а также карбид железа растворяются в железе.

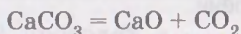
Пустая порода (примеси, содержащиеся в руде, известняке и коксе) претерпевает сложные превращения. При высокой температуре из примесей частично восстанавливаются кремний, сера, марганец, фосфор:



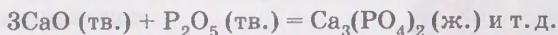
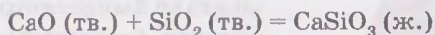
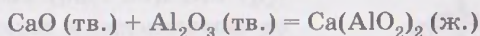
Они также растворяются в железе и реагируют с ним.

В результате всех этих процессов образуется *чугун* — сплав железа (около 93%) с углеродом (до 4,5%), кремнием, марганцем, фосфором, серой и некоторыми соединениями.

Основная составная часть пустой породы — оксид кремния(IV) — тугоплавкое вещество. Для перевода тугоплавких примесей в более легкоплавкие соединения к руде добавляют флюсы — известняк CaCO_3 . При высокой температуре карбонат кальция разлагается:



Оксид кальция взаимодействует с пустой породой, например:



В результате образуется легкоплавкий шлак — смесь силикатов, фосфатов, алюмосиликатов и др. Расплавленный шлак имеет меньшую плотность, чем жидкий чугун.

Жидкие чугун и шлак стекают в нижнюю часть домы, причем более легкий шлак собирается над чугуном, предохраняя его от окисления. Чугун и шлак периодически выпускают через отверстия, расположенные на разной высоте.

Полученный чугун — твердый, хрупкий материал. Из него изготавливают детали, не подвергающиеся ударам в процессе эксплуатации: станины машин, маховые колеса и др. Основная часть чугуна идет на переработку в сталь.

Шлак — побочный продукт доменного процесса. Он представляет собой твердый пористый материал. Его используют при изготовлении шлакобетонных блоков, в строительстве дорог, промышленных и гражданских зданий (как тепло- и звукоизоляционный материал), производстве цемента и для очистки сточных вод.

Доменная печь — аппарат непрерывного действия и может работать в течение нескольких лет (однако засыпание шихты и выпуск чугуна производят периодически). Контроль и управление доменным процессом осуществляют с помощью автоматических контрольно-измерительных приборов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В тексте параграфа приведена схема процессов, протекающих при восстановлении оксидов железа в доменной печи. Составьте уравнения реакций.
2. Железо встречается в природе в виде карбоната FeCO_3 (шпатовый железняк), который может быть использован для получения чугуна. Составьте уравнения реакций, которые могут произойти с этим веществом в доменной печи.
3. Определите массу чугуна, содержащего 94% железа, который можно получить из 1 т красного железняка, содержащего 20% примесей.

§ 79

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

Научное обоснование процесса получения стали было разработано П. П. Аносовым.



Павел Петрович Аносов
(1799–1815)

Российский металлург. Изучал способы получения высококачественной литой стали. Создал новый метод ее получения, объединив науглероживание и плавление металлов. Раскрыл утерянный в Средние века секрет изготовления булатной стали. Впервые применил микроскоп для исследования стали.

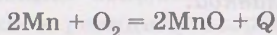
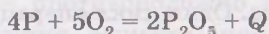
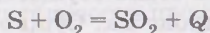
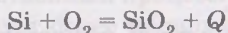
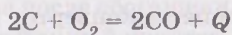
Сырьем для выплавки стали служат чугун, железный лом и обогащенная железная руда. Чугун, предназначенный для переработки в сталь, называют *передельным*. Сущность передела чугуна в сталь сводится к удалению избыточного углерода и нежелательных примесей путем их окисления (выжигания) (табл. 41). Для уменьшения содержания кремния и марганца используют флюсы.

Состав и свойства чугуна и стали

Сплав	Содержание, %		Свойство
	углерода	железа	
Чугун	2–4,5	90–93	Хрупкость
Сталь	0,3–1,7	95–97	Ковкость

Окисление примесей проводят в специальных аппаратах — *кислородных конвертерах* (рис. 56). Это грушевидный аппарат вместимостью до 300 т и более, изготовленный из стальных листов и выложенный изнутри огнеупорным кирпичом.

Конвертер — аппарат периодического действия. В него заливают расплавленный чугун, загружают железный лом и флюсы. При продувании воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода через жидкий чугун в нем происходит окисление углерода, кремния, марганца, фосфора и серы:



За счет теплоты, выделяющейся в ходе реакций, поддерживается высокая температура, что способствует ускорению процесса переработки чугуна в сталь.

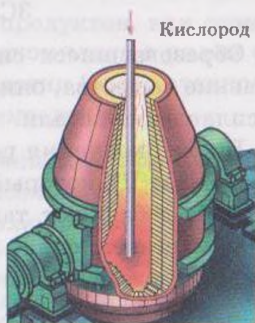
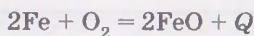


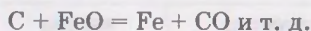
Рис. 56. Кислородный конвертер



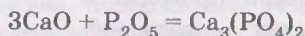
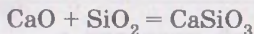
При соприкосновении кислорода с жидким чугуном окисляются не только примеси, но в незначительной степени и железо:



Образовавшийся оксид железа(II) тоже принимает участие в окислении примесей:

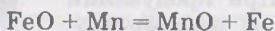


Для удаления оксидов кремния и фосфора к перерабатываемому чугуно добавляют известь:

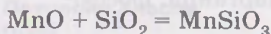


Образовавшиеся силикат и ортофосфат кальция — легкоплавкие вещества, они в виде шлака всплывают на поверхность расплавленной стали.

После окончания реакций в жидкой стали еще остается оксид железа(II), который ухудшает ее свойства. Для его удаления к стали добавляют так называемые *раскислители*, например ферромарганец (сплав железа с марганцем). Марганец восстанавливает железо из оксида железа(II):



Образовавшийся оксид марганца(II) реагирует с оксидом кремния(IV) и удаляется в виде шлака:



После окончания процесса конвертер наклоняют и выпускают шлак, а затем сталь.

Переработка чугуна в сталь осуществляется также в мартеновских печах и в электропечах. Сущность всех способов получения стали одинакова. Один цикл операций сталеплавильного процесса называют *плавкой*.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем различие и сходство химизма производства чугуна и стали?
2. Чугун служит сырьем для производства стали. Объясните, почему мировое производство стали значительно, чуть ли не в полтора раза, превышает производство чугуна.

3. Объясните, с какой целью применяют кислородное дутье в доменном и конвертерном процессах.
4. При сжигании в токе кислорода 8 г стали получили 0,1 г углекислого газа. Вычислите массовую долю (%) углерода в данной стали.

§ 80

НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучая производство таких важных продуктов, как серная кислота, аммиак, чугун, сталь, 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;

- ♦ *циркуляция реагирующих веществ* — непрореагировавшие исходные вещества после обогащения реагентами снова возвращаются в производственный процесс. Применение принципа циркуляции способствует более полному использованию сырья и повышению производительности производства;

- ♦ *противоток* — противоположно направленное движение взаимодействующих веществ (при поглощении газов, охлаждении продуктов реакции, нагревании исходных веществ и т. д.);

- ♦ *кипящий слой* — при продувании газообразных реагентов через отверстия внизу аппарата находящиеся в нем твердые исходные вещества как бы кипят, находясь все время во взвешенном состоянии;

- ♦ *теплообмен* — полезное использование теплоты реакции для подогрева исходного сырья, что позволяет снижать производственные энергетические затраты;

♦ *безотходность технологии (комплексное использование сырья)* — превращение отходов в продукты производства. Этот принцип позволяет полнее использовать сырье, что снижает стоимость продукции, 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;

♦ *механизация и автоматизация* — использование машин и приборов, способствующих охране и интенсификации труда. Например, в современном доменном производстве контролируется более 400 параметров плавки — они регистрируются и анализируются с помощью мощных ЭВМ. Специальные устройства дают возможность проводить экспресс-анализ состава и свойств чугуна и стали непосредственно в ходе плавки. Технический прогресс позволил значительно улучшить условия труда людей на металлургических производствах: для сталеваров созданы специальные застекленные пульта управления плавкой, используются системы звукоподавления, снижающие уровень шума, кондиционеры, поддерживающие нормальную температуру, и др. Все это значительно повышает производительность труда и улучшает качество выпускаемой продукции, обеспечивает экологическую безопасность металлургических производств.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Из рассмотренных химических производств приведите примеры непрерывных процессов, периодических и циркуляционных.
2. Какие общие принципы химического производства использованы в доменном процессе? Сравните доменный процесс с производством серной кислоты. Можно ли считать доменный процесс непрерывным и почему?

3. На конкретном примере поясните принцип безотходности производства. Составьте уравнения соответствующих реакций.
4. Приведите примеры применения принципа противотока в производстве и объясните его значение.
5. Как используется в химическом производстве теплота химических реакций? Приведите примеры.
6. Вычислите массу углерода, необходимого для полного восстановления 16,67 т магнитного железняка Fe_3O_4 , содержащего 13% примесей. Известно, что в результате реакции образуется оксид углерода(II), а выход продукта составляет 90%.

Охрана окружающей среды

Для удовлетворения всех потребностей и запросов человека (жилье, одежда, продукты питания, бензин, машина, телевизор, медицинское обеспечение, образование, оборона и т. д.) необходимы развитые промышленность и сельское хозяйство.

Производственная деятельность человека часто приводит к негативным изменениям в окружающей среде: каждый год исчезает все больше лесов и полей, в то время как размеры пустынь растут; накапливаются промышленные и бытовые отходы, которые занимают огромные 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.

§ 81

ОХРАНА АТМОСФЕРЫ

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 — это озоновый щит, который 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

В воздухе городов обнаружено более 2000 составляющих. Многие из этих веществ являются загрязнителями воздуха. К ним относятся:

газообразные вещества — оксиды углерода (CO , CO_2), серы (SO_2), азота (N_2O , NO , NO_2), аммиак (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, различные 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) SO_2 , оксид углерода (II) 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, азота).

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 степени загрязнения атмосферы 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 м^3 воздуха (мг/м^3), а для водных объектов — в миллиграммах на 1 л воды (мг/л).

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Естественные источники загрязнения атмосферы — лесные и торфяные пожары, выветривание горных пород, эрозия почв, извержения вулканов (рис. 57). Большинство веществ, выброшенных в атмосферу, рассеиваются. Их концентрации редко достигают значений, при которых они способны нанести вред человеку, животным, растениям.



Рис. 57. Источники загрязнения атмосферы

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. 58). 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 разнообразия (оксиды серы, азота, аммиак, сероводород, пыль и др.) они представляют значительную угрозу для человека, животных и растений.

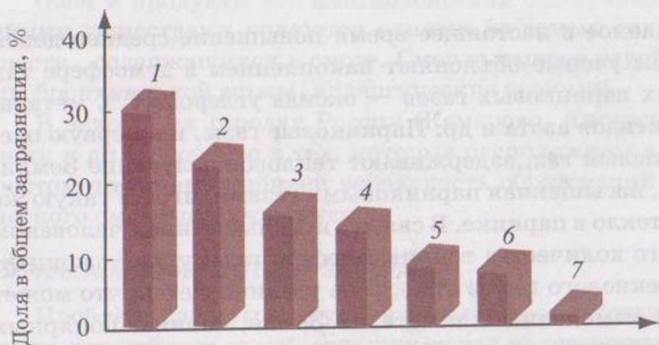


Рис. 58. Доля различных отраслей промышленности в общем загрязнении атмосферы: 1 — теплоэнергетика; 2 — автотранспорт; 3 — черная металлургия; 4 — производство строительных материалов; 5 — цветная металлургия; 6 — нефтеперерабатывающая промышленность; 7 — химическая промышленность

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; эти оксиды токсичны.

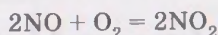
Кроме того, оксиды серы и азота в атмосфере образуют серную и азотную кислоты, которые выпадают в виде *кислотных дождей, тумана, росы.* Это приводит к повышению кислотности почв и снижению ее плодородия, гибели обитателей водоемов, замедлению роста культурных растений, таких, как помидоры, соя, фасоль, 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 атмосферы.

Пыль, содержащая оксид кремния(IV), вызывает тяжелое заболевание легких — силикоз.

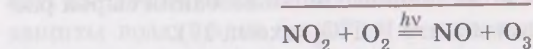
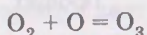
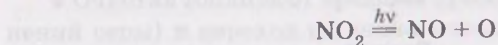
Наблюдаемое в настоящее время повышение среднегодовой температуры ученые объясняют накоплением в атмосфере так называемых парниковых газов — оксида углерода(IV), метана, фреонов, оксидов азота и др. Парниковые газы, и в первую очередь углекислый газ, задерживают тепловое излучение Земли. Атмосфера, насыщенная 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 изменению 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 к другим неблагоприятным последствиям.

Тяжелые последствия в организме человека вызывают выхлопные газы автотранспорта, содержащие 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 на воздухе окисляется:



Под действием ультрафиолетового излучения Солнца молекулы NO_2 распадаются. Образовавшийся атомарный кислород взаимодействует с молекулами кислорода и образует озон:



Озон и продукты его взаимодействия с летучими органическими веществами являются одними из самых токсичных веществ, содержащихся в смоге. Смог вызывает удушье, приступы бронхиальной астмы, аллергические реакции.

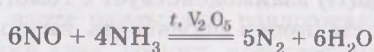
В некоторых городах России (Кемерово, Ангарск, Новокузнецк и др.), особенно в тех, которые расположены в низинах, с ростом числа автомобилей вероятность образования фотохимического смога увеличивается.

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 газообраз-

ных — с помощью различных поглотителей (жидких, твердых) или каталитических реакций. Например, очистка газовых выбросов химических предприятий от оксидов азота основана на их каталитическом восстановлении аммиаком:

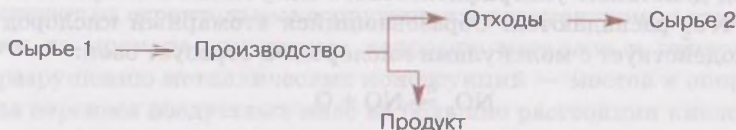


Капитальные затраты на очистные сооружения в зависимости от природы и концентрации загрязнений составляют от 2 до 60% всех затрат на сооружение объекта.

♦ Комплексное использование сырья, создание малоотходных и безотходных технологий (схема 16). Д. И. Менделеев писал: «В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье».

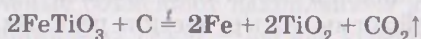
Схема 16

Сущность безотходной технологии

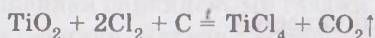


В качестве примера комплексного использования сырья рассмотрим переработку ильменита FeTiO_3 (схема 17).

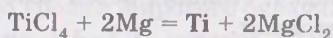
1. Руду спекают с коксом. В результате протекания окислительно-восстановительной реакции образуются железо, оксид титана(IV) и оксид углерода(IV):



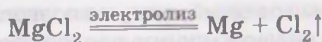
2. Нагревая оксид титана(IV) с коксом в потоке хлора, получают хлорид титана(IV):



3. Полученный хлорид титана представляет собой жидкость. Его очищают перегонкой, затем восстанавливают расплавленным магнием в атмосфере аргона:



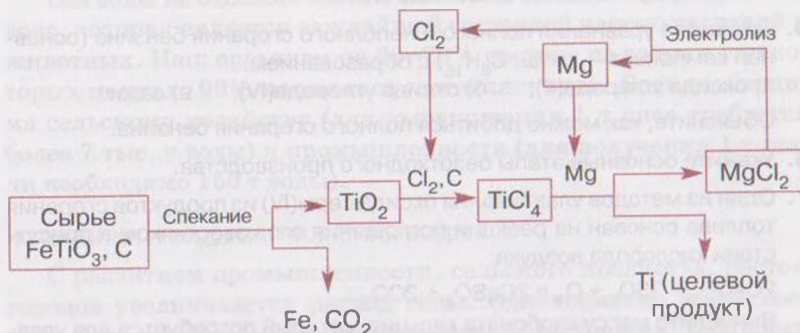
4. Побочный продукт окислительно-восстановительного процесса — хлорид магния — служит сырьем для получения магния и хлора. Его подвергают электролизу:



Образовавшиеся магний и хлор возвращают в производство.

Схема 17

Комплексная переработка ильменита



♦ 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 автомобильных выхлопных газов путем правильной регулировки топливной системы автомобиля и применения катализаторов, которые устанавливают в выхлопных трубах автомобилей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Какие экологически опасные газы могут быть выброшены в атмосферу при работе следующих промышленных предприятий:
 - тепловой электростанции;
 - металлургического завода;
 - завода по производству серной кислоты, азотной кислоты?
 Составьте уравнения соответствующих реакций.

- Окружающая среда загрязняется в меньшей степени при сжигании:
 - метана;
 - водорода;
 - бензина;
 - угля.

3. Приведите уравнения реакций, которые позволяют объяснить, почему в загрязненном воздухе мрамор превращается в гипс, что вызывает разрушение памятников архитектуры и произведений искусства.
4. Какие факторы рельефа и климата уменьшают (увеличивают) загрязнение воздуха в вашей местности?
5. Составьте уравнения полного и неполного сгорания бензина (основной компонент — октан C_8H_{18}) с образованием:
а) оксида углерода(II); б) оксида углерода(IV); в) сажи.
Объясните, как можно добиться полного сгорания бензина.
6. Укажите основные этапы безотходного производства.
7. Один из методов улавливания оксида серы(IV) из продуктов сгорания топлива основан на реакции поглощения его известняком в присутствии кислорода воздуха:
- $$2CaCO_3 + 2SO_2 + O_2 = 2CaSO_4 + 2CO_2$$
- Вычислите массу карбоната кальция, который потребуется для улавливания сернистого газа, образующегося при сгорании 1 т нефти, если массовая доля серы в ней составляет 2,1%.

§ 82

ОХРАНА ГИДРОСФЕРЫ

ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера — это водная оболочка Земли, расположенная между атмосферой и твердой земной корой.

Вода встречается на Земле практически повсеместно. Она покрывает 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 $км^3$. 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. Все живое нуждается в воде, которая является важнейшей составной частью 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 возрастает и ее загрязнение промышленными и бытовыми отходами (рис. 59).

Рассмотрим 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 добывающей, металлургической, строительной и химической промышленности. Находящиеся во взвешенном состоянии вещества мутнят 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.



Рис. 59. Источники загрязнения воды

Высокое содержание *растворимых в воде неорганических веществ* — кислот, солей, соединений токсичных металлов (свинец, ртуть и др.) — наносит ущерб популяциям рыб, снижает урожайность почвы, ускоряет коррозию оборудования, для работы которого необходима вода. Превышение ПДК соединений токсичных металлов приводит к поражению слуха, нервной системы, зрения у человека.

Минеральные удобрения при попадании в водоемы вызывают чрезмерный рост водной растительности, которая затем отмирает 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 многие другие вещества) 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 км²). Эта пленка представляет собой большую опасность 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 обитателям 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.

Таким образом, *загрязнение вод* — это изменение физических и органолептических свойств (прозрачность, окраска, за-

пах, вкус), увеличение содержания сульфатов, хлоридов, нитратов, токсичных тяжелых металлов, снижение содержания растворенного в воде кислорода и воздуха, появление радиоактивных элементов, болезнетворных бактерий и других загрязнителей.

ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

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 (система 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.

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? Как часто проверяются пляжи на предмет наличия в воде кишечной палочки?
3. Академик А. П. Карпинский назвал воду «самым полезным ископаемым». Прокомментируйте эти слова конкретными примерами.
4. В виде каких нерастворимых солей можно удалить из сточных вод ионы:
а) Pb^{2+} ; б) Cu^{2+} ; в) Zn^{2+} ; г) PO_4^{3-} ; д) SO_4^{2-} ?
Составьте уравнения реакций.
5. Предельно допустимая концентрация фенола в воде не должна превышать 1 мг/м^3 . Вычислите массу фенола в водоеме объемом $10\,000 \text{ м}^3$, если его концентрация в этом водоеме равна ПДК.

§ 83

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.

Пестициды — единственный загрязнитель, который человек сознательно вносит в окружающую среду. 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, обеспечивая безопасность их применения. Идеальным для уничтожения вредителей можно считать препарат, который:

- ◆ убивает только того вредителя, против которого применяется;
- ◆ не оказывает воздействия на другие организмы, включая организм человека;
- ◆ быстро расщепляется на безвредные вещества;
- ◆ препятствует образованию в организме вредителя генетической сопротивляемости;
- ◆ экономит денежные средства по сравнению с ведением сельского хозяйства без использования химикатов для борьбы с вредителями.

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, где микрофлорой в желудочно-кишечном тракте восстанавливаются 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 и коэффициент использования удобрений растениями.

Почвенный слой вокруг больших городов и крупных предприятий цветной и черной металлургии, химической промышленности, машиностроения, ТЭС на расстоянии в несколько десятков километров загрязнен *выбросами этих предприятий* — тяжелыми металлами, соединениями свинца, серы и другими токсичными веществами.

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 ликвидации на сегодня ничтожно мало.

1. Следует ли запретить размещение опасных отходов в глубоких подземных скважинах? Объясните.
2. Укажите примеры нерационального использования земли в вашем регионе.
3. Назовите преимущества и недостатки применения минеральных удобрений. Почему почве помимо минеральных необходимы и органические удобрения?



Вопрос	Ответ	Оценка	Дата	Подпись
1. Следует ли запретить размещение опасных отходов в глубоких подземных скважинах? Объясните.	Нет, так как это приведет к загрязнению окружающей среды.	2	10.10.2020	И.И.И.
2. Укажите примеры нерационального использования земли в вашем регионе.	Застройка сельскохозяйственных земель под жилые дома.	2	10.10.2020	И.И.И.
3. Назовите преимущества и недостатки применения минеральных удобрений. Почему почве помимо минеральных необходимы и органические удобрения?	Преимущества: повышение урожайности. Недостатки: загрязнение почвы. Органические удобрения улучшают структуру почвы.	3	10.10.2020	И.И.И.

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 каждой практической работы повторите правила безопасности при работе в химической лаборатории.

Работа 1

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

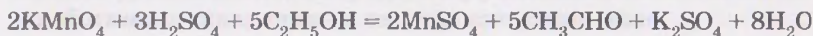
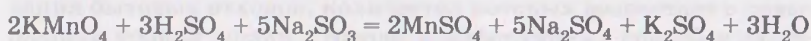
ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции

Налейте в пробирку 1 см³ разбавленного раствора перманганата калия KMnO₄ и 5 см³ 5%-ного раствора серной кислоты. Полученный раствор разлейте примерно поровну в две пробирки. В одну из них добавьте 4–5 капель свежеприготовленного раствора сульфита или нитрита натрия, во вторую — 1–5 капель этанола.

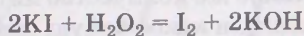
Объясните, почему обесцвечивание раствора происходит значительно быстрее в той пробирке, в которую была добавлена соль.

Уравнения протекающих реакций:



Опыт 2. Влияние концентрации веществ и температуры на скорость реакции

Зависимость скорости реакции от концентрации веществ и температуры можно исследовать на примере реакции иодида калия с пероксидом водорода:



В три пробирки налейте по 2 см³ 3%-ного раствора пероксида водорода.

В три другие пробирки налейте по 3 см³ раствора иодида калия: в первую — 0,5%-ного;

во вторую — 0,5%-ного горячего;

в третью — 1%-ного.

Затем в каждую пробирку добавьте по несколько капель крахмального клейстера для обнаружения иода и прилейте по возможности *одновременно* к содержимому этих пробирок растворы пероксида водорода из первых трех пробирок.

Наблюдения запишите в табл. 42.

Таблица 42

№ пробирки	Содержимое пробирки	Объем пероксида водорода, см ³	Последовательность изменения окраски растворов	Фактор, влияющий на скорость реакции
1	0,5%-ный раствор KI	2		
2	0,5%-ный горячий раствор KI	2		
3	1%-ный раствор KI	2		

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции

Изучите каталитическое действие оксида марганца(IV) (гетерогенный катализ) и иона Fe³⁺ (гомогенный катализ).

В три пробирки налейте по 2–3 см³ 3%-ного раствора пероксида водорода.

В первую пробирку добавьте на кончике шпателя несколько крупинок оксида марганца(IV), во вторую — 5–6 капель раствора хлорида железа(III).

Сравните скорость выделения газа во всех трех пробирках.

Убедитесь с помощью тлеющей лучины, что выделяющийся газ — кислород.

Опыт 4. Влияние площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ на протекание реакции

Насыпьте в сухую фарфоровую ступку несколько кристалликов иодида калия и такое же количество нитрата свинца.

Отметьте, происходит ли какое-нибудь изменение.

Затем разотрите кристаллы пестиком.

Что вы наблюдаете? Объясните причину появления окраски.

Смочите смесь водой: происходит моментальное окрашивание смеси в ярко-желтый цвет.

Объясните результаты опыта, составьте уравнение реакции между компонентами.

Работа 2

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Вам известно, что в природе абсолютно чистые вещества практически не встречаются. Существуют многочисленные методы очистки веществ: фильтрование, дистилляция, возгонка (сублимация), перекристаллизация и др. Все они основаны на использовании различий в свойствах веществ.

ОЧИСТКА ВОДЫ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Метод дистилляции (перегонки) основан на различии температур кипения веществ. Этим способом получают дистиллированную воду, т. е. воду, освобожденную от растворенных в ней *нелетучих веществ*.

Вы будете перегонять водопроводную воду. С этой целью в круглодонную колбу объемом 100 см³ (рис. 60) на 1/3 налейте водопроводной воды, бросьте в нее несколько капиллярных трубочек или кусочков фарфора (кипелки), чтобы кипение воды происходило равномерно. Закройте колбу пробкой с термометром и укрепите на кольце штатива. Холодильник закрепите в штативе. Соедините колбу с холодильником, как это показано на рис. 60. На противоположный конец холодильника наденьте пробку с алонжем, который опустите в колбу-приемник.

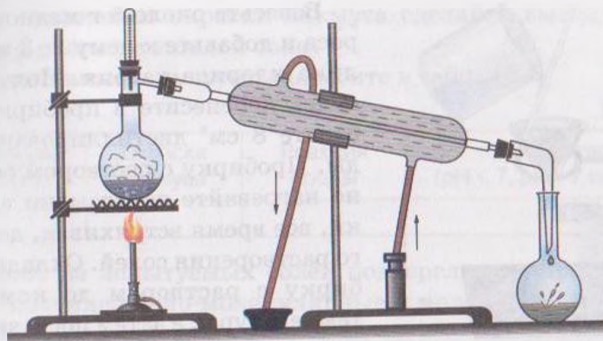


Рис. 60. Прибор для перегонки жидкостей

Нижний отвод холодильника соедините резиновой трубкой с водопроводным краном. На верхний отвод наденьте резиновую трубку, которую опустите в раковину. Заполните холодильник водой, пустив не очень сильную струю. Нагрейте содержимое колбы до кипения и, получив 5–6 см³ дистиллята, перегонку прекратите.

Обратите внимание: во время перегонки холодильник всегда должен быть заполнен водой, иначе внутренняя трубка может лопнуть.

Сравните содержание примесей в водопроводной воде и дистилляте. Для этого на одно часовое стекло нанесите 2–3 капли водопроводной воды, а на другое — 2–3 капли дистиллята и выпарите досуха. Сравните остаток на обоих стеклах и сделайте соответствующее заключение.

ОЧИСТКА СУЛЬФАТА МЕДИ(II) ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Для очистки твердых веществ от *растворимых примесей* используют метод перекристаллизации, который заключается в создании благоприятных условий для выделения данного вещества из насыщенного раствора в кристаллическом состоянии, при этом растворимые примеси удерживаются в растворе. Это возможно потому, что содержание примесей по сравнению с очищаемым веществом незначительно, и раствор в отношении примесей остается ненасыщенным даже тогда, когда в отношении основной массы вещества он является насыщенным.

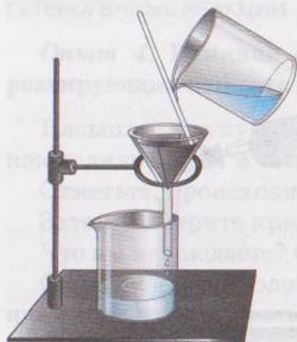


Рис. 61. Фильтрация

Взвесьте около 5 г медного купороса и добавьте к нему 2–3 кристаллика хлорида натрия. Полученную смесь перенесите в пробирку и добавьте 8 см³ дистиллированной воды. Пробирку с раствором осторожно нагревайте на пламени спиртовки, все время встряхивая, до полного растворения солей. Охладите пробирку с раствором до комнатной температуры, а затем поставьте в ледяную воду (тающий лед). Что вы наблюдаете? Полученные кристаллы отфильтруйте. Для этого вставьте

фильтр в воронку (его края не должны доходить до края воронки на 0,5 см) и для плотного прилегания к воронке смочите его дистиллированной водой. Поставьте под воронку пустой стакан. Соль вместе с раствором осторожно перенесите в воронку. При фильтровании следите, чтобы оттянутый носик воронки касался внутренней стенки стакана (рис. 61).

Окончив фильтрование, кристаллы медного купороса поместите между листами фильтрованной бумаги и отжимайте ладонью до тех пор, пока на бумаге не перестанут оставаться мокрые пятна. Высушенные кристаллы взвесьте и рассчитайте выход медного купороса (в %).

Работа 3

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

РЕАКЦИЯ СРЕДЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ

В четыре пробирки налейте по 1 см³ 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 — карбоната калия, во вторую — нитрата алюминия, в третью — нитрата 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. 43.

Таблица 43

Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	pH раствора ($\text{pH} < 7$, $\text{pH} = 7$ или $\text{pH} > 7$)

Какие из испытуемых солей подверглись гидролизу? Напишите краткие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Опыт 1. Влияние силы кислоты, образующей соль

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите стеклянной палочкой по 2–3 капли растворов солей: сульфита натрия, карбоната натрия и силиката натрия. Сравните окраску сырых пятен на бумаге с цветной шкалой и определите pH растворов данных солей. Полученные результаты запишите в табл. 44.

Таблица 44

Формула соли	pH раствора	Краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза

Запишите формулы солей в порядке увеличения степени гидролиза. В растворе какой соли концентрация ионов OH^- наиболее высокая? Ответ мотивируйте.

Опыт 2. Влияние природы катиона, образующего соль

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите стеклянной палочкой по 2–3 капли растворов солей: хлорида алюминия, хлорида магния, хлорида железа(III).

Сравните окраску сырых пятен на бумаге с цветной шкалой и определите pH растворов данных солей. Полученные результаты запишите в табл. 44.

Запишите формулы солей в порядке увеличения степени гидролиза. В растворе какой соли концентрация ионов H^+ наиболее высокая? Ответ мотивируйте.

Опыт 3. Влияние температуры

К 2–3 см³ раствора ацетата натрия прилейте 1–2 капли фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски.

Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли.

Перелейте половину раствора в другую пробирку и нагрейте его до кипения. Сравните окраску растворов в обеих пробирках. Объясните, почему нагретый раствор имеет более интенсивную окраску.

Какой вывод об изменении концентрации ионов 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.

ПОЛНЫЙ (НЕОБРАТИМЫЙ) ГИДРОЛИЗ

Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора хлорида или сульфата алюминия, прилейте к нему такой же объем раствора карбоната натрия. Что наблюдаете?

Объясните наблюдаемые явления и напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Работа 4

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

**КОРРОЗИЯ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ КОНТАКТЕ
ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Опыт 1. В стеклянную трубку, согнутую под углом (рис. 62), налейте 6–7% -ную соляную кислоту. В одно колено трубки введите полоску цинка и наблюдайте медленное выделение водорода, в другое — медную проволоку, не доводя ее до соприкоснове-

ния с цинком. Выделяется ли водород на меди? Почему? Затем погрузите медную проволоку до соприкосновения с цинком. На каком металле выделяется газ?

Объясните наблюдения. Составьте схему образовавшегося гальванического элемента, укажите направление перемещения электронов и напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.



Рис. 62. Устройство для наблюдения коррозии цинка в контакте с медью

Опыт 2. В две пробирки налейте по $1,5-2\text{ см}^3$ соляной кислоты и опустите по грануле цинка примерно одинакового размера. Обратите внимание на скорость выделения водорода. В одну из пробирок прилейте несколько капель раствора сульфата меди(II). Что наблюдаете?

Объясните результат опыта.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Опыт 1. Ингибиторы коррозии

В две пробирки налейте по $2-3\text{ см}^3$ соляной кислоты. В одну из пробирок внесите $1/2$ таблетки измельченного уротропина. Затем в каждую пробирку опустите тщательно очищенные железные проволоочки (гвозди). Сравните скорость реакции в пробирках.

Объясните наблюдаемое.

Опыт 2. Термическое оксидирование стали

Очистите наждачной бумагой две стальные пластинки. Конец одной из них зажмите тигельными щипцами и нагревайте в пламени горелки до появления цветов побежалости, т. е. до появления оксидной пленки. После этого пластинку выньте из пламени и охладите. Нанесите каплю $0,1\%$ -ного раствора сульфата меди(II) на оксидированный и неоксидированный образцы. По скорости появления темного пятна на образцах оцените защитные свойства оксидной пленки.

Составьте уравнения реакций.

ПОЛУЧЕНИЕ, СОБИРАНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ГАЗОВ



При выполнении опытов соблюдайте правила безопасности. Вспомните правила обращения со спиртовкой и нагревания вещества, 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, прибор какой конструкции вы будете собирать для выполнения двух заданий из приведенных ниже (рис. 63).

Задание 1. Получите, соберите и распознайте водород.

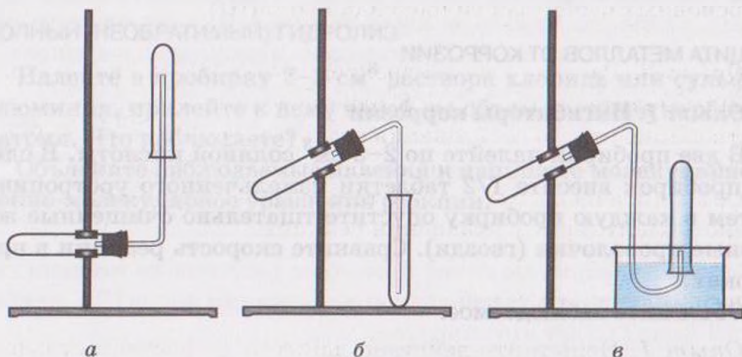


Рис. 63. Приемы собирания газов: а — газ легче воздуха; б — газ тяжелее воздуха; в — газ нерастворим в воде

Задание 2. Получите, соберите и распознайте оксид углерода (IV).

Задание 3. Получите, соберите и распознайте аммиак.

Задание 4. Получите, соберите и распознайте кислород.

Составьте уравнения соответствующих реакций.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ХРОМА(III)

Опыт 1. В пробирку налейте 2–3 см³ раствора соли хрома(III) и добавляйте к нему по каплям раствор аммиака (щелочи) до выпадения осадка.

Отметьте цвет осадка. Напишите краткое ионно-молекулярное уравнение реакции.

Опыт 2. Полученный в опыте 1 осадок разделите на две части. К одной части осадка прилейте раствор серной кислоты, а к другой — раствор щелочи до растворения осадка.

Сравните цвет полученных растворов. Составьте краткие ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида хрома(III).

Опыт 3. Раствор гексагидроксохромата(III) калия (из опыта 2) разделите на две части. К одной части прилейте по каплям раствор кислоты до образования осадка, к другой — раствор кислоты до растворения первоначально выпавшего осадка.

Объясните наблюдаемое. Составьте молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ХРОМА(III)

Опыт 1. Испытайте действие лакмуса на раствор сульфата хрома(III).

Объясните наблюдаемое. Составьте молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения гидролиза. Укажите, как можно ослабить гидролиз данной соли, как усилить его.

Опыт 2. К 1–2 см³ раствора сульфата хрома(III) прибавьте такой же объем раствора карбоната натрия.

Отметьте образование осадка и выделение газа. Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения реакции.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III)

К 1–2 см³ раствора соли хрома(III) прибавьте 2–3 см³ раствора щелочи (до растворения первоначально выпавшего осадка) и несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Нагревайте смесь до перехода зеленой окраски в желтую.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.

ХРОМАТЫ И ДИХРОМАТЫ

Опыт 1. Переход хромата калия в дихромат

К 1–2 см³ раствора хромата калия прилейте по каплям раствор серной кислоты до изменения окраски.

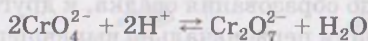
Отметьте окраску взятого и полученного растворов. Какими ионами она обусловлена? Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. Переход дихромата калия в хромат

К 1–2 см³ раствора дихромата калия прилейте по каплям раствор щелочи до изменения окраски.

Напишите уравнение реакции.

Укажите направление смещения равновесия



при добавлении: а) кислоты; б) щелочи. Укажите, какой ион, CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, существует в растворах при $\text{pH} < 7$, при $\text{pH} > 7$.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ХРОМАТОВ

В две пробирки с 1–2 см³ раствора хромата калия прибавьте по 1–2 см³ растворов: в первую — хлорида бария, во вторую — нитрата свинца.

Отметьте цвет осадков. Напишите краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХРОМАТОВ И ДИХРОМАТОВ

Опыт 1. К 1–2 см³ раствора хромата калия добавьте раствор щелочи и 1–2 см³ свежеприготовленного раствора хлорида олова(II).

Отметьте изменение окраски. Укажите, какое соединение хрома получено. По каким признакам можно судить об этом? Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.

Опыт 2. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия ($2-3 \text{ см}^3$) добавьте 3–5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода.

Отметьте изменение окраски и выделение газа. Укажите, какое соединение хрома получено. По каким признакам можно судить об этом? Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.

Работа 7

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА

Опыт 1. На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите стеклянной палочкой по 2–3 капли растворов солей: хлорида или сульфата железа(II) и хлорида или сульфата железа(III). Сравните окраску сырых пятен на бумаге с цветной шкалой и определите pH растворов данных солей. Полученные результаты запишите в табл. 45.

Таблица 45

Формула соли	pH раствора	Краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза

Какая соль, FeSO_4 (FeCl_2) или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (FeCl_3), в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивируйте.

Опыт 2. В одну пробирку налейте $1-2 \text{ см}^3$ раствора соли железа(II), в другую — раствора соли железа(III), затем в обе пробирки прилейте такой же объем раствора карбоната натрия.

Какие изменения наблюдаются в пробирках? В какой из пробирок выделяется газ? Объясните наблюдаемые явления и напишите молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения реакций.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II)

Налейте в пробирку 1–2 см³ свежеприготовленного раствора сульфата железа(II), подкислите его серной кислотой и добавьте несколько капель раствора перманганата калия.

Почему для опыта нужно брать свежеприготовленный раствор сульфата железа(II)? Объясните, почему происходит обесцвечивание раствора. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III)

Налейте в пробирку 1–2 см³ раствора хлорида железа(III) и добавьте 1–2 см³ раствора иодида калия.

Отметьте, в какой цвет и почему окрашивается раствор. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Fe^{2+} и Fe^{3+}

Опыт 1. Налейте в пробирку 1–2 см³ свежеприготовленного раствора сульфата железа(II) и прибавьте несколько капель гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметьте цвет образовавшегося осадка и напишите краткое ионно-молекулярное уравнение реакции.

Опыт 2. К раствору (1–2 см³) соли железа(III) прилейте несколько капель раствора роданида калия или аммония.

Объясните наблюдаемое. Составьте краткое ионно-молекулярное уравнение реакции.

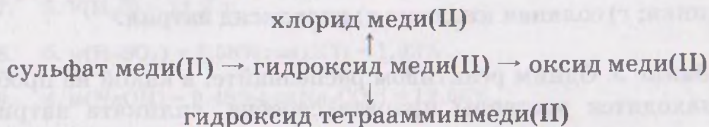
Опыт 3. К раствору (1–2 см³) соли железа(III) прилейте несколько капель раствора гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметьте цвет образовавшегося осадка. Составьте краткое ионно-молекулярное уравнение реакции.

СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА МЕДИ(II)

Осуществите следующие превращения:



Отметьте цвет каждого вещества. Напишите краткие ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций и сделайте вывод о характере свойств гидроксида меди(II), его отношении к нагреванию и раствору аммиака.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ МЕДИ(II)

В пробирку налейте 2–3 см³ раствора сульфата меди(II) и лакмусовой бумажкой испытайте среду раствора. Затем прилейте раствор карбоната натрия до образования осадка основной соли. Отметьте цвет осадка. Наблюдайте выделение пузырьков газа. Составьте краткие ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций и сделайте вывод о свойствах солей меди.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИОНА Cu^{2+}

В пробирку налейте 1–2 см³ раствора сульфата меди(II) и добавьте такой же объем раствора иодида калия. Что наблюдаете? Докажите с помощью крахмального клейстера, что окраска обусловлена выделением иода.

Составьте уравнение реакции, коэффициенты расставьте методом электронного баланса.

Работа 9

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Задание 1. Распознайте, не используя реактивы, растворы следующих соединений: сульфата железа(III), сульфата ме-

ди(II), сульфата железа(II), хлорида натрия, хромата калия, перманганата калия, дихромата калия, гидроксида тетрааммин-меди(II), гексагидроксохромата(III) натрия. Напишите формулы приведенных соединений и укажите цвет их растворов.

Задание 2. Экспериментально доказите, что выданное вещество — это: а) хлорид железа(III); б) ортофосфат натрия; в) сульфат цинка; г) соляная кислота; д) гидроксид натрия.

Задание 3. Одним реактивом распознайте, в какой из пробирок находятся растворы нитрата серебра, силиката натрия, сульфата натрия, карбоната натрия, сульфита натрия.

Задание 4. Используя только раствор индикатора, распознайте, в какой из пробирок находятся растворы карбоната натрия, сульфата алюминия, нитрата натрия.

Задание 5. Одним реактивом распознайте, в какой из пробирок находятся растворы фторида, хлорида, бромида и иодида натрия.

Приведите краткие ионно-молекулярные уравнения реакций для заданий 2–5. Укажите признаки реакций.

Задание 6. По цвету пламени определите, в какой из пробирок находятся хлориды натрия, калия, кальция, бария, меди. Укажите, в какой цвет окрашивают пламя ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Cu^{2+} .

Ответы к расчетным задачам

§ 6. 5. $V(\text{SO}_2) = 11,2$ л.

§ 7. 5. $V(\text{H}_2\text{S}) = 11,2$ л.

§ 8. 5. $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,58\%$; $w(\text{HCl}) = 1,92\%$.

§ 9. 4. $w(\text{NaOH}) = 9,48\%$; $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 12,56\%$.

§ 10. 6. $m(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 37,125$ г; $w(\text{NaCl}) = 18,32\%$; $w(\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]) = 7\%$.

§ 11. 3. Щелочная.

§ 12. 3. $w(\text{ZnCl}_2) = 7,2\%$.

§ 13. 4. 1 : 1,125; $w(\text{KNO}_3) = 8,5\%$.

§ 14. 5. 1 : 1,225; $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 16\%$.

§ 15. 5. $w(\text{NaHSO}_3) = 2,48\%$; $w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 6,01\%$.

§ 17. 6. $\varphi(\text{NO}_2) = 22\%$.

§ 18. 2. $2\text{Ca}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{CaO}(\text{тв.})$; $\Delta H^\circ = -1270$ кДж.

4. а) 15 740,8 кДж; б) 67,2 л.

5. $2\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) = 4\text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$; $\Delta H^\circ = -1604,34$ кДж.

6. $\Delta H^\circ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{тв.}) = -1181,38$ кДж.

§ 20. 3. а) $\Delta G^\circ_{298} = -32$ кДж < 0; б) $\Delta G^\circ_{623} = 33$ кДж > 0.

4. а) $\Delta G^\circ = -130,09$ кДж; б) $\Delta G^\circ = 19,91$ кДж.

§ 21. 1. $v = 0,3$ моль/(л · с).

2. $c = 2$ моль/л.

3. $c_{\text{исх}}(\text{A}) = 4,2$ моль/л; $c_{\text{исх}}(\text{B}) = 1,4$ моль/л.

4. $v = 0,1$ моль/(л · с); $v(\text{NO}) = 0,5$ моль; $v(\text{O}_2) = 0,75$ моль; $v(\text{NO}_2) = 2,5$ моль.

§ 22. 5. а) уменьшится в 27 раз; б) увеличится в 27 раз.

6. а) увеличится в 1024 раза; б) уменьшится в 64 раза.

§ 23. 3. Через 37,5 с. 4. 6.

§ 24. 2. $K_{\text{равн}} = 30$; $c_{\text{исх}}(\text{A}) = 0,275$ моль/л; $c_{\text{исх}}(\text{B}) = 0,336$ моль/л.

3. $K_{\text{равн}} = 9$.

4. $[\text{O}_2] = 1,125$ моль/л; $c_{\text{исх}}(\text{O}_2) = 1,545$ моль/л.

- § 25. 5. Влево.
- § 26. 5. $\nu(\text{HCl}) = 4$ моль; $V(\text{HCl}) = 89,6$ л; $m(\text{HCl}) = 146$ г.
- § 27. 4. $w(\text{H}_2\text{O}) = 51,2\%$.
5. $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 25$ г.
- § 28. 3. $m(\text{KCl}) = 241,8$ г. 4. $s^{40}(\text{NaCl}) = 35,87$ г.
- § 29. 1. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,33$ моль/л.
2. $c(\text{CaCl}_2) = 2,12$ моль/л; $w(\text{CaCl}_2) = 7,4\%$.
3. $w(\text{HCl}) = 7,86\%$; $c(\text{HCl}) = 2,2$ М; $w(\text{HNO}_3) = 3,39\%$; $c(\text{HNO}_3) = 0,55$ М.
4. $c_m = 0,14$ моль/кг.
5. $c_m = 0,39$ моль/кг.
- § 30. 3. $\alpha = 1,2\%$.
4. $c(\text{Cl}^-) = 4$ моль/л.
6. $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,12$ г.
- § 31. 1. CdS ; в $4,74 \cdot 10^7$ раз.
- § 32. 4. $c(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль/л; слабокислотная.
5. $c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$ моль/л; красный.
6. 9; синий.
- § 33. 3. $m(\text{CaCO}_3) = 20$ г.
- § 34. 4. $V(\text{H}_2\text{S}) = 3,36$ л; $V(\text{H}_2) = 2,24$ л.
- § 35. 5. $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,6$ г.
- § 36. 4. $1,89 : 1$; $w(\text{KCl}) = 10,93\%$.
- § 38. 3. $V(\text{H}_2) = 67,2$ л.
4. $V(\text{H}_2) = 13,44$ л.
- § 39. 3. $m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 31,2$ г.
- § 40. 4. б.
- § 41. 2. $m(\text{KNO}_3) = 20,2$ кг. 3. в.
- § 42. 2. $w(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 57,63\%$.
- § 48. 3. $\nu(\text{KCl}) = 4$ моль. 4. в. 5. б.
- § 51. 6. $V(\text{p-ра}) = 0,4$ л.
7. Na_2SO_3 ; $m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 252$ г.
- § 52. 4. $m(\text{NaOH}) = 4$ г; $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 28,4$ г.
5. $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

§ 53. 7. 752 495 кДж.

§ 54. 6. $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,78 \text{ г}$; $m(\text{ZnSO}_4) = 80,5 \text{ г}$.

§ 55. 1. $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 19,6 \text{ г}$.

2. $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 294 \text{ кг}$.

3. $V(\text{NH}_3) = 44,8 \text{ м}^3$.

§ 56. 7. $c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$.

§ 57. 4. $v(\text{NaHSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$.

§ 58. 5. $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, малахит.

§ 59. 3. $w(\text{KHCO}_3) = 35,2\%$.

§ 60. 6. $V(\text{p-ра}) = 200 \text{ см}^3$.

7. а) $V(\text{H}_2) = 249 \text{ л}$; б) $V(\text{H}_2) = 124 \text{ л}$.

8. $m(\text{фосф.}) = 1 \text{ т}$; $m(\text{C}) = 120 \text{ кг}$.

§ 61. 8. $m(\text{Si}) = 14 \text{ г}$; $m(\text{C}) = 10 \text{ г}$; $m(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ г}$.

9. $m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 11,5 \text{ г}$.

§ 62. 6. $\varphi(\text{N}_2) = 30\%$; $\varphi(\text{H}_2) = 50\%$; $\varphi(\text{NH}_3) = 20\%$.

7. $\varphi(\text{H}_2\text{S}) = 30\%$.

§ 63. 6. $\varphi(\text{CO}) = 66,67\%$; $\varphi(\text{CO}_2) = 33,33\%$.

§ 65. 3. $v(\text{H}_2) = 0,2 \text{ моль}$; $w(\text{Co}) = 44\%$.

4. $m(\text{Cu}) = 0,576 \text{ г}$.

5. $m(\text{MnO}_2) = 0,087 \text{ г}$.

§ 66. 6. $w(\text{Ag}) = 64,8\%$.

7. $m(\text{Fe}) = 4,6 \text{ г}$; $m(\text{Al}) = 5,4 \text{ г}$.

8. а.

§ 68. 7. $w(\text{CrCl}_3) = 54,3\%$; $w(\text{AlCl}_3) = 45,7\%$.

8. $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 147 \text{ г}$.

9. $V(\text{H}_2) = 16,8 \text{ л}$.

§ 69. 5. $V(\text{возд.}) = 22,93 \text{ л}$.

6. $v(\text{MnO}_2) = 0,083 \text{ моль}$.

§ 70. 6. а) $v(\text{Cu}) = 6,4 \text{ г}$; б) увеличится.

7. $w(\text{HNO}_3) = 21\%$; $w(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 47\%$.

§ 71. 5. $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 3,6\%$; $w(\text{CuSO}_4) = 4,1\%$; $w(\text{FeSO}_4) = 3,9\%$.

6. $v(\text{Cu}) = 0,2 \text{ моль}$; $v(\text{O}_2) = 0,1 \text{ моль}$; $v(\text{HNO}_3) = 0,4 \text{ моль}$.

§ 72. 3. $w(\text{Ag}) = 50\%$.

4. $w(\text{AgNO}_3) = 10,54\%$.

5. $m(\text{Ag}) = 612,8 \text{ г}$.

§ 73. 3. г.

4. $m(\text{солей}) = 128,1 \text{ г}$.

5. а.

§ 74. 2. $w(\text{Na}) = 23\%$.

§ 76. 1. $\eta(\text{SO}_2) = 80\%$.

2. $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,76 \text{ моль}$.

3. $V(\text{SO}_2) = 64,4 \text{ л}$.

§ 77. 5. $V(\text{H}_2) = 185 \text{ л}$; $m(\text{N}_2) = 76,3 \text{ г}$.

§ 78. 3. $m(\text{чугуна}) = 596 \text{ кг}$.

§ 79. 4. $w(\text{C}) = 0,345\%$.

§ 80. 6. $m(\text{C}) = 33,3 \text{ г}$.

§ 81. 7. $m(\text{CaCO}_3) = 66 \text{ кг}$.

§ 82. 5. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10 \text{ г}$.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Аккумулятор 221
- Активная частица 112
- Амальгама 356
- Амфолит 160
- Анод 204
- Атмосфера 382
- Атомная орбиталь 9
- Атомный (порядковый) номер элемента 5

Б

- Безотходная технология 388
- Браунит 319
- Брёнстеда-Лоури теория 159

В

- Валентность 43
- Валентный угол 60
- Водородный показатель 153
- Восстановитель 183
- Выход продукта реакции 366

Г

- Галмей 351
- Гальванический элемент 206
- Гаусманит 319
- Гематит 328
- Гибридизация 62
- Гидраты 134
- Гидроксиды 238
- Гидролиз солей 165
- Гидрометаллургия 293
- Гидросфера 390
- Группа 25

Д

- Диполь 69
- Дисперсная система 129
- Диссоциация электролитическая 145
- Длина связи 59

Ж

- Железо 327

З

- Закон Гесса 91
- действующих масс 108
- периодический 25

И

- Изобары 5
- Изотопы 5
- Ингибитор 118
- Ионное произведение воды 152

К

- Катализ 114
- Катализатор 114
- Катод 205
- Киноварь 356
- Кислота 159, 242
- Кислота-окислитель 245
- Коагуляция 130
- Комплексное использование сырья 388
- Комплексное соединение 57
- Комплексообразователь 51
- Константа скорости реакции 109
- Концентрация молярная 141
- моляльная 141
- Координационное число 52
- Коррозия металлов 224
- химическая 224
- электрохимическая 225
- Кристаллогидраты 134
- Куприт 339

Л

- Легирование 227
- Лиганды 51
- Лимонит 328

М

- Магнетит 328
- Малахит 339
- Марганец 318
- Массовое число 4
- Медный блеск 339
- Медный колчедан 339
- Медь 338
- Металлы 291
 - электрохимический ряд напряжений 209
- Метод электронного баланса 187
- электронно-ионного баланса 196
- Механизм реакции 106

Н

- Нейтрон 4
- Неметаллы 266
- Неэлектролит 144
- Нуклиды 5
- Нуклоны 4

О

- Окислитель 184
- Окислительно-восстановительные реакции 183
 - внутримолекулярные 185
 - диспропорционирования 186
 - межмолекулярные 185
- Оксиды 231
 - амфотерные 234
 - кислотные 234
 - несолеобразующие 233
 - основные 233
- Орбиталь атомная 9
- Основание 159

П

- Пассивация 302
- ПДК 384
- Период 25
- Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева 25
- Пирит 328

- Пирролизит 319
- Пирометаллургия 292
- Покрытие анодное 227
 - катодное 227
- Почва 394

- Правило Вант-Гоффа 111
 - Ключковского 16
- Принцип Ле Шателье 123
 - Паули 13
 - противотока 379
 - теплообмена 379
 - Хунда 22
- Произведение растворимости 149
- Протекторная защита 229
- Протолит 159
- Протон 4

Р

- Равновесие химическое 120
 - смещение 123
- Раствор 132
 - коллоидный 129
 - насыщенный 135
 - ненасыщенный 136
 - пересыщенный 136
- Растворимость 135
- Реакции гетерогенные 104
 - гомогенные 104
 - каталитические 114
 - необратимые 118
 - обратимые 119
 - окислительно-восстановительные 183
 - экзотермические 90
 - эндотермические 90
- Решетка кристаллическая
 - атомная 85
 - ионная 85
 - металлическая 86
 - молекулярная 86
- Ртуть 356

С

- Связь водородная 76
 - ионная 70

- ковалентная 38
- — неполярная 41
- — полярная 42
- кратная 40
- металлическая 86
- направленность 60
- насыщенность 60
- пи 60
- сигма 60

Серебро 346

Скорость реакции 102

Соли 251

- двойные 260
- кислые 256
- основные 259
- смешанные 260
- средние 251

Стандартные условия 90

Степень гидролиза 171

- диссоциации 146

Степень окисления 73

Суспензия 131

Т

Температурный коэффициент
скорости реакции 111

Тепловой эффект реакции 90

Термохимическое уравнение 91

Х

Халькопирит (см. медный колчедан)

Химическая связь 38

Химическая технология 379

Химический элемент 5

Химическое равновесие 120

Хром 307

Ц

Цинк 351

Цинковая обманка 351

Циркуляционный процесс 371

Э

Электролиз 214

Электролит 144

- сильный 145

- слабый 145

Электрометаллургия 293

Электронное облако 8

Эмульсия 131

Энергетический подуровень 11

- уровень 9

Энергия активации 113

- Гиббса 100

- связи 59

Энтальпийный фактор 100

Энтальпия 90

Энтропийный фактор 100

Энтропия 96

Я

Ядро атома 4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Как работать с учебником	3
--------------------------------	---

Глава I. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Состав атома. Нуклиды	5
§ 2. Состояние электронов в атоме	8
§ 3. Электронные конфигурации атомов	15
§ 4. Электронно-графическая формула атома	21
§ 5. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	25
§ 6. Изменение свойств простых веществ и соединений элементов в периодах	27
§ 7. Изменение свойств простых веществ и соединений элементов в группах	33

Глава II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 8. Ковалентная связь	38
§ 9. Валентность и валентные возможности атома в свете теорий строения атома и химической связи	43
§ 10. Комплексные соединения	51
§ 11. Основные характеристики ковалентной связи	59
§ 12. Пространственное строение молекул	61
§ 13. Полярность молекул	67
§ 14. Ионная связь. Степень окисления	70
§ 15. Водородная связь	76
§ 16. Межмолекулярные взаимодействия	79
§ 17. Газообразные, жидкие и твердые вещества	81

Глава III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

§ 18. Энергетика химических реакций	89
§ 19. Понятие об энтропии	95
§ 20. Энергия Гиббса	99
§ 21. Скорость химической реакции. Элементарные и сложные реакции	102
§ 22. Факторы, влияющие на скорость химических реакций	107
§ 23. Катализаторы	114

§ 24. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие	118
§ 25. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	122

Глава IV. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

§ 26. Дисперсные системы и их классификация	129
§ 27. Растворы	132
§ 28. Растворимость веществ в воде	135
§ 29. Способы выражения состава растворов	140
§ 30. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты	144
§ 31. Произведение растворимости	149
§ 32. Ионное произведение воды. Водородный показатель	151
§ 33. Кисотно-основные свойства гидроксидов	155
§ 34. Современные представления о природе кислот и оснований	158
§ 35. Реакции ионного обмена	161
§ 36. Гидролиз солей	164
§ 37. Степень гидролиза. Гидролиз в свете протонной теории	171
§ 38. Взаимодействие металлов с растворами гидролизующихся солей	178
§ 39. Необратимый гидролиз солей и бинарных соединений	180

Глава V. РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 40. Окислительно-восстановительные реакции	183
§ 41. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.	187
§ 42. Особые случаи составления уравнений окислительно-восстановительных реакций	191
§ 43. Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций)	196
§ 44. Органические вещества в окислительно-восстановительных реакциях	201
§ 45. Химические источники тока	203
§ 46. Электрохимический ряд напряжений металлов	207
§ 47. Направление окислительно-восстановительных реакций	211

§ 48. Электролиз.....	214
§ 49. Аккумуляторы.....	221
§ 50. Коррозия металлов	224

Глава VI. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 51. Оксиды.....	231
§ 52. Гидроксиды. Основания	238
§ 53. Кислоты	242
§ 54. Амфотерные гидроксиды	246
§ 55. Решение задач с использованием стехиометрических схем.....	250
§ 56. Классификация солей. Средние соли.....	251
§ 57. Кислые соли.....	256
§ 58. Основные, двойные и смешанные соли	259
§ 59. Генетическая связь между классами неорганических соединений.....	263

Глава VII. НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

§ 60. Общая характеристика и способы получения неметаллов.....	266
§ 61. Свойства неметаллов	270
§ 62. Водородные соединения неметаллов	279
§ 63. Оксиды неметаллов и соответствующие им гидроксиды	283
§ 64. Благородные газы	287

Глава VIII. МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

§ 65. Общая характеристика и способы получения металлов.....	291
§ 66. Свойства металлов.....	294
§ 67. Общая характеристика <i>d</i> -элементов.....	304
§ 68. Хром и его соединения	307
§ 69. Марганец и его соединения.....	318
§ 70. Железо и его соединения	327
§ 71. Медь и ее соединения	338
§ 72. Серебро и его соединения	346
§ 73. Химические элементы побочной подгруппы II группы. Цинк и его соединения	350
§ 74. Ртуть и ее соединения	356

Глава IX. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

§ 75. Производство серной кислоты контактным способом . . .	361
§ 76. Выход продукта реакции	366
§ 77. Производство аммиака	369
§ 78. Производство чугуна. Доменный процесс	372
§ 79. Производство стали	376
§ 80. Научные принципы химического производства	379

Глава X. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

§ 81. Охрана атмосферы	382
§ 82. Охрана гидросферы	390
§ 83. Охрана почвы	394

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	398
Ответы к расчетным задачам	413
Предметный указатель	415



Учебное издание

Новошинский Иван Иванович
Новошинская Нина Степановна

ХИМИЯ

10 класс

Профильный уровень

**Учебник
для общеобразовательных
учреждений**

Ответственный редактор *И. А. Костенчук*
Художественный редактор *С. Н. Якубовский*
Корректор *М. Г. Курносенкова*
Верстка *Л. Х. Матвеевой*

Санитарно-эпидемиологическое заключение

№ 77.99.60.953.Д. 001130.02.08

от 13.02.08 выдано Федеральной службой по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

Подписано в печать 30.05.08. Формат 60х90/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,5.

Тираж 5000 экз. Заказ № 10358 а.

ООО «Торгово-издательский дом «Русское слово — РС».

125009, Москва, ул. Тверская, д. 9/17, стр. 5.

Тел.: (495) 969-24-54, 345-76-70.

Отпечатано в ОАО

«Московские учебники и Картолитография».

125252, Москва, ул. Зорге, 15.

ISBN 978-5-9932-0069-9



9 785993 200699

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ, СОЛЕЙ В ВОДЕ И ЦВЕТ ОСАДКОВ

Ионы				Катионы гидроксидов																				
				сильных оснований					слабых оснований							амфотерных					слабо амф.			
				H ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Be ²⁺	Zn ³⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺
					OH ⁻	гидроксид	Р	Р	Р	Р	М	Р↑	Бл	Бл	З	Бл	—	—	Бл	Сз	Бл	Бл	Бл	Бл
Анионы кислот	сильных	NO ₃ ⁻	Нитрат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Гд	Р	Р		
		SO ₄ ²⁻	Сульфат	Р	Р	Р	Р	Бл	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н'	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р
		I ⁻	Иодид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Ж	К	Р	М	Р	Р	Ж	Ок	—	—
		Br ⁻	Бромид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Бж	М	Р	Р	Р	Р	Бж	Гд	Р	Р
		Cl ⁻	Хлорид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р	Р	Р	Бл	Р	Р	Р
	слабых	SO ₃ ²⁻	Сульфит	Р↑	Р	Р	Р	Бл	Бл	Р	М	Сз	З	Бл	Бл	—	Гд	Гд	Гд	Бл	Бл	—	—	Н'
		PO ₄ ³⁻	Ортофосфат	Р	Р	Р	Бл	Бл	Бл	—	Бл	Бл	З	Бл	Ж	Бл	Бл	З	Бл	Бл	Бл	Бл	Бж	Гл
		CH ₃ COO ⁻	Ацетат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Н'	Р	Р	Гд	—	Р
		CO ₃ ²⁻	Карбонат	Р↑	Р	Р	М	Бл	Бл	Р	Бл	Бл	Н'	Бл	Бж	Н'	Гд	Гд	Н'	Н'	Н'	Гд	Гд	Н'
		S ²⁻	Сульфид	Р↑	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Ч	Ч	Т	Ч	Ч	Гд	Гд	Гд	Бл	Ч	Бр	—	Ч
		SiO ₃ ²⁻	Метасиликат	Бл	Р	Р	Бл	Бл	Бл	—	Бл	Ср	Гд	Т	—	—	Гд	Гд	Гд	Рз	Бл	Гд	Гд	Н'

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' – осадок основной соли вследствие гидролиза; Гд – соль полностью гидролизуется 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.

H ₂ SO ₃	H ₃ PO ₄	HF	HNO ₂	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	H ₂ S	H ₃ BO ₃	HCN	H ₂ SiO ₃
--------------------------------	--------------------------------	----	------------------	----------------------	--------------------------------	------------------	--------------------------------	-----	---------------------------------

Сила кислот уменьшается, гидролиз средних солей по аниону усиливается

Mn ²⁺	NH ₄ ⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
------------------	------------------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Гидролиз солей по катиону усиливается