

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Н.Г. Коржуков

**ОБЩАЯ
И
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



• МИСИС •



Н.Г. КОРЖУКОВ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Под редакцией проф. В.И. Деляна

Рекомендовано
Учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям 651300 Металлургия
(дипломированные специалисты)
и 550500 Металлургия (бакалавры)

Москва
•МИСИС•
ИНФРА-М
2004

УДК 54+546(075.8)
ББК 24я73
К66

Рецензент: д-р хим. наук, проф. Ракоч А.Г.

Коржуков Н.Г. Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие /Под ред. В.И. Деляна. — М.: • МИСИС • : ИНФРА-М, 2004. — 512 с. — (Высшее образование).
ISBN 5-16-001925-1 (ИНФРА-М)
ISBN 5-87623-120-7 (• МИСИС •)

Изложены основы энергетики химических реакций, химической термодинамики, химической кинетики, строения атома, химической связи и строения молекул, а также основные положения координационной теории комплексных соединений.

Приведены сведения по химии элементов и их соединений, основное внимание уделено химическим свойствам свободных металлов и их важнейших соединений.

В конце каждой главы приведены решения типовых задач и задания для самостоятельного решения, облегчающие усвоение основных положений общей химии.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений. Может быть полезно учащимся техникумов, лицеев, колледжей и средних школ с углубленным изучением курса общей и неорганической химии.

Ил. 53. Табл. 31. Библиогр. список: 17 назв.

ББК 24.я73

ISBN 5-16-001925-1 (ИНФРА-М)
ISBN 5-87623-120-7 (• МИСИС •)

© Н.Г Коржуков, 2004
© • МИСИС •, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
Глава 1. Основные понятия и законы химии	8
1.1. Химический элемент. Атомная и молекулярная массы. Моль	9
1.2. Газовые законы. Закон Авогадро	12
1.3. Важнейшие стехиометрические законы	15
1.4. Химический эквивалент. Закон эквивалентов	17
Задания к главе 1	22
Глава 2. Энергетика химических реакций	31
2.1. Основные понятия термохимии	31
2.2. Термохимические уравнения	32
2.3. Закон Гесса	36
2.4. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Термохимические расчеты	37
Задания к главе 2	40
Глава 3. Химическое сродство и направление химических реакций	47
3.1. Закон сохранения энергии. Основные понятия и определения термодинамики	48
3.2. Первое начало термодинамики	64
3.3. Второе начало термодинамики	66
3.4. Физический смысл энтропии	70
3.5. Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики. Свободная энергия	86
3.6. Убыль энергии Гиббса – мера химического сродства	93
Задания к главе 3	103
Глава 4. Химическая кинетика и равновесие	114
4.1. Активные молекулы и энергия активации	114
4.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ	117
4.3. Зависимость скорости реакции от температуры	119
4.4. Зависимость скорости реакции от катализатора	120
4.5. Химическое равновесие	123
Задания к главе 4	129
Глава 5. Общие свойства растворов	137
5.1. Способы выражения концентрации раствора	138
5.2. Растворимость	139

5.3. Закон Рауля	144
5.4. Определение молекулярной массы растворенного вещества методами криоскопии и эбуллиоскопии	149
Задания к главе 5	150
Глава 6. Растворы электролитов	159
6.1. Классификация веществ на сильные и слабые электролиты	161
6.2. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда	162
6.3. Определение степени диссоциации электролита	166
6.4. Активность ионов и молекул	167
6.5. Водородный показатель pH	169
6.6. Гидролиз солей	175
6.7. Произведение растворимости. Условия выпадения и растворения осадков	182
Задания к главе 6	185
Глава 7. Строение атома и периодическая система элементов	194
7.1. Основные положения квантовой механики	194
7.2. Квантовые числа	202
7.3. Многоэлектронные атомы. Принцип наименьшей энергии. Принцип Паули. Правило Хунда	208
7.4. Электронная структура атомов и периодическая система элементов	212
7.5. Периодичность в изменении основных атомных характеристик	220
Задания к главе 7	232
Глава 8. Химическая связь и строение молекул	241
8.1. Ковалентная связь	242
8.2. Ионная связь	257
8.3. Химическая связь в кристаллах	260
Задания к главе 8	265
Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции	271
9.1. Степень окисления	271
9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	276
9.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций	279
9.4. Классификация реакций окисления-восстановления	283
9.5. Эквиваленты окислителя и восстановителя	284

9.6. Окислительно-восстановительные свойства элементов в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева и степени окисления их атомов.....	286
Задания к главе 9	289
Глава 10. Химия s- и p-элементов	300
10.1. Щелочные металлы	300
10.2. Щелочноземельные металлы	305
10.3. Галогены	314
10.4. Подгруппа кислорода	328
10.5. Подгруппа азота.....	342
10.6. Подгруппа углерода.....	361
Задания к главе 10	374
Глава 11. Направление окислительно-восстановительных реакций	382
11.1. Стандартные электродные потенциалы металлов.....	382
11.2. ЭДС гальванических элементов. Уравнение Нернста	389
11.3. Окислительно-восстановительные потенциалы.....	393
11.4. Направление окислительно-восстановительных реакций ...	395
Задания к главе 11	401
Глава 12. Комплексные соединения	408
12.1. Основные положения координационной теории.....	408
12.2. Основные типы комплексных соединений	410
12.3. Устойчивость комплексных ионов в водных растворах. Константа нестойкости комплексного иона	412
12.4. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений	415
12.5. Химическая связь в комплексных соединениях	417
12.6. Номенклатура комплексных соединений	419
Задания к главе 12	421
Глава 13. Химия переходных металлов	427
13.1. Подгруппа цинка	428
13.2. Подгруппа меди	433
13.3. Семейство железа	440
13.4. Подгруппа марганца	454
13.5. Подгруппа хрома	461
13.6. Подгруппа ванадия	470
13.7. Подгруппа титана	479
Задания к главе 13	485
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	508
ПРИЛОЖЕНИЯ	509

Светлой памяти
Бориса Георгиевича КОРШУНОВА,
многие годы руководившего кафедрой
«Общая и неорганическая химия» МИСиС,
п о с в я щ а е т с я

ПРЕДИСЛОВИЕ

Неорганическая химия является одной из самых значимых областей естествознания – комплекса наук, изучающих сущность явлений природы, познающих ее законы и использующих их в практической деятельности общества, в науке, технике и производстве.

При написании настоящего пособия был использован материал, накопленный автором в течение многолетнего преподавания общей и неорганической химии студентам металлургических специальностей Московского государственного института стали и сплавов (МИСиС). Основу пособия составил материал изданных ранее учебных пособий «Теоретические основы неорганической химии» (1978 г.) и «Неорганическая химия» (2001 г.), основательно переработанный с учетом замечаний и предложений преподавателей кафедры общей и неорганической химии МИСиС.

Пособие состоит из 13 глав, соответствующих наиболее важным разделам курса общей и неорганической химии. В главах, посвященных теоретической химии (общая химия), изложены основы энергетики химических реакций, химической термодинамики, химической кинетики, строения атома, химической связи и строения молекул, а также основные положения координационной теории комплексных соединений.

При изложении основ химической термодинамики не используется сложный математический аппарат, поскольку студент-первокурсник еще не знаком с методами математического анализа.

Основная задача химической термодинамики – определение химического сродства – решается с помощью очень простых вычислений; при введении новых понятий иногда используются механические аналогии (так, при рассмотрении понятия изобарного потенциала используется аналогия с гравитационной энергией), а понятие энтро-

пии вводится без традиционного рассмотрения основного термодинамического цикла – цикла Карно. Большое внимание уделено обсуждению физического смысла энтропии, в ходе которого подчеркивается, что энтропия вовсе не является какой-то туманной идеей, а представляет собой одно из простейших термодинамических понятий, одно из наиболее характерных свойств материи. Ознакомление студента-первокурсника с физическим смыслом и применением важнейших термодинамических функций, несомненно, облегчит осознанное восприятие формального аппарата термодинамики, используемого в курсе физической химии.

Две главы посвящены химии элементов и их соединений (собственно неорганическая химия). С учетом профиля специальностей, для которых предназначено данное пособие, основное внимание уделено химическим свойствам свободных металлов и их важнейших соединений. Вопросам получения и применения металлов уделено меньше внимания, так как в металлургических вузах они являются предметом детального рассмотрения в соответствующих спецкурсах.

Для закрепления, а также для проверки усвоения основных положений курса общей и неорганической химии в конце каждой главы приведены решения типовых задач и задания для самостоятельного решения.

Учебное пособие предназначено для изучения курса общей и неорганической химии студентами металлургических и металлургических специальностей. Пособие может быть полезно студентам нехимических вузов, а также учащимся лицеев, колледжей и средних школ с углубленным изучением данной дисциплины.

Рекомендуется использовать настоящее пособие совместно с разработанным в МИСиС пакетом компьютерных обучающих программ ПОСОХ (Практикум, Обучающий Студентов Основам Химии). Наш опыт использования последнего в учебном процессе показал высокую эффективность такого сочетания.

Автор выражает благодарность зав. кафедрой общей и неорганической химии МИСиС проф. В.И. Деляну, проф. Г.М. Курдюмову и проф. А.Г. Ракочу за просмотр рукописи и критические замечания. Автор признателен также студентке Н.С. Тutyхиной – за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Все многообразие окружающего нас мира, все предметы и явления представляют собой различные виды и формы проявления движущейся *материи*. Конкретно движущаяся материя проявляет себя как *вещество* и *поле*. Под *веществом* понимают материальные объекты, имеющие «массу покоя», т. е. собственную массу тела, измеренную в системе координат, относительно которой это тело неподвижно. Таким образом, к веществу относятся электроны, нуклоны, атомы, молекулы, кристаллы и т. д.

Поле – это форма материи, связывающая частицы вещества и осуществляющая взаимодействие этих частиц (например, электромагнитное поле, гравитационное поле, ядерное поле и др.). Материальные носители поля «массу покоя» не имеют. Так, фотоны (частицы светового электромагнитного поля) характеризуются постоянной скоростью (≈ 300000 км/с) и отсутствием массы покоя.

Вещество при известных условиях может превращаться в поле и наоборот – поле в вещество. Например, при горении вещество переходит в поле в виде световых фотонов; при столкновении позитрона с электроном обе частицы исчезают и образуется два фотона: $e^+ + e^- = 2h\nu$.

Химия – одна из древнейших наук, изучающая вещество. Свойства вещества делятся на *физические* и *химические*. К физическим свойствам относятся плотность, твердость, цвет, агрегатное состояние, температуры кипения и затвердевания и т. д. При физических процессах (например, плавлении, нагревании, охлаждении, изменении твердости веществ) молекулы веществ остаются неизменными.

Химические свойства проявляются в превращениях веществ, при которых молекулы или атомы одних веществ превращаются в новые молекулы или отдельные атомы (например, разложение воды на водород и кислород; горение натрия в хлоре с образованием хлорида натрия).

1.1. Химический элемент.

Атомная и молекулярная массы. Моль

Наименьшей частицей вещества, обладающей его химическими свойствами, является *молекула*, которая состоит из *атомов*. Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, образующих электронную оболочку атома.

Положительно заряженное ядро атома состоит из *протонов* и *нейтронов*. Протон *p* представляет собой положительно заряженную частицу с величиной заряда, численно равной заряду электрона, а нейтрон *n* является электронейтральной частицей с массой, приблизительно равной массе протона. Протоны и нейтроны ядра вместе называются *нуклонами*; они связаны между собой особыми, ядерными силами.

Массовое число ядра *A* равно сумме чисел протонов и нейтронов, входящих в состав атомного ядра. Порядковый номер элемента *Z* численно равен положительному заряду ядра его атома и показывает количество протонов в этом ядре. Таким образом, порядковый номер элемента *Z* равен разности между массовым числом *A* и числом нейтронов *N*: $Z = A - N$.

Для обозначения атомных ядер применяют *структурный символ* элемента, в котором рядом с его химическим символом ставят два числа: слева внизу – порядковый номер (заряд ядра), а слева сверху – массовое число (например, ${}^{54}_{26}\text{Fe}$).

Разновидности химического элемента, атомы которых имеют различные массы, но одинаковый заряд, и потому занимающие одно и то же место в периодической системе, называются *изотопами* (от греч. *isos* – равный, одинаковый + *topos* – место).

Большинство элементов состоит из смеси изотопов. Например, обычное железо состоит из смеси четырех основных природных изотопов: ${}^{54}_{26}\text{Fe}$, ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$, ${}^{58}_{26}\text{Fe}$. В зависимости от происхождения металла соотношение между этими изотопами в смеси может меняться, поэтому средняя атомная масса железа из разных природных источников не является постоянной величиной. Таким образом, атомная масса элемента, указанная в периодической системе, является средней величиной массовых чисел составляющих

его изотопов, естественно, с учетом процентного содержания каждого изотопа (сущность понятия «атомная масса элемента» рассматривается ниже).

Массовые числа некоторых изотопов разных элементов могут совпадать. Например, изотопы с одинаковыми массовыми числами известны для хрома и железа ($^{54}_{24}\text{Cr}$ и $^{54}_{26}\text{Fe}$), цинка и германия ($^{70}_{30}\text{Zn}$ и $^{70}_{32}\text{Ge}$), кадмия и олова ($^{112}_{48}\text{Cd}$ и $^{112}_{50}\text{Sn}$) и др. Химические элементы, атомы которых имеют одинаковую массу, но различные заряды ядер, называются *изобарами* (от греч. *isos* – равный + *baros* – тяжесть, вес).

Химические свойства атома определяются его строением. *Атом* – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Поскольку определяющим в атоме является не масса, а заряд ядра, то *химический элемент* определяют как *совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра*.

В результате сочетания однотипных атомов образуется *простое вещество*, являющееся формой существования элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов дает *сложное вещество*, т. е. химическое соединение.

Важной характеристикой химического элемента является его *валентность*, под которой понимают свойство атомов данного элемента присоединять или замещать в соединении определенное число атомов другого элемента. За единицу принята валентность атома водорода, который во всех своих соединениях всегда одновалентен. Более подробно природа сил, объединяющих атомы в молекулы, а также современные представления о валентности элемента рассматриваются в гл. 8.

Химия – это наука об элементах и образуемых ими соединениях, наука о строении, свойствах и химических превращениях этих соединений.

В конце XVIII и начале XIX вв. благодаря развитию количественных методов исследования были накоплены многочисленные экспериментальные факты, обобщение которых привело к формулировке так называемых *стехиометрических законов*, определяющих количественные соотношения между массой и объемом веществ при их химическом взаимодействии:

закона сохранения массы, закона постоянства состава, закона эквивалентов, закона кратных отношений. В связи с этими законами появились и новые понятия, которые имеют важное значение в современной химии: *эквивалент*, *атомная масса* и *молекулярная масса*.

Атомная масса является одной из важнейших характеристик атома, однако абсолютная величина атомной массы чрезвычайно мала (так, масса атома водорода составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг). Поэтому для практических целей пользуются *относительной атомной массой*, которая показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше так называемой атомной единицы массы.

В качестве атомной единицы массы (а.е.м.) принята $1/_{12}$ часть массы атома углерода-12, т. е. изотопа углерода ^{12}C . Таким образом, *относительной атомной массой* (или просто *атомной массой*) *элемента* называется масса его атома, выраженная в атомных единицах массы (обозначается A_r , где индекс r – начальная буква английского слова *relative* – относительный; иногда этот индекс опускается).

Поскольку масса молекулы любого вещества складывается из масс образующих ее атомов, то относительной *молекулярной массой* M_r *вещества* называется масса его молекулы, выраженная в атомных единицах массы. Иными словами, относительные атомная A_r и молекулярная M_r массы показывают, во сколько раз массы данного атома и данной молекулы больше $1/_{12}$ массы атома изотопа углерода-12.

Наряду с единицами массы и объема в химии применяется также единица количества вещества – *моль*. **Моль** – это количество вещества, содержащее столько формульных единиц, сколько их находится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . К формульным единицам относятся атомы, молекулы, ионы и другие частицы, входящие в состав вещества. Например, можно рассматривать моль атомов водорода H , моль ионов водорода H^+ , моль молекул водорода H_2 .

Поскольку в 12 г углерода-12 содержится вполне определенное число атомов, то и моль любого вещества (независимо от его агрегатного состояния) содержит одно и то же число частиц, кото-

рое определено с большой точностью и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется **числом Авогадро** и обозначается N_A .

Масса одного моля данного вещества называется его **молярной массой**. Молярную массу обычно выражают в г/моль или кг/моль. Легко показать, что молярная масса M вещества численно равна его относительной атомной или молекулярной массе. Например, молярная масса кальция Ca ($M_r = A_r = 40$) составляет 40 г/моль, а бромида натрия NaBr ($M_r = 23 + 80 = 103$) – 103 г/моль.

Следует различать молярную массу M и молекулярную массу M_r , выраженную в а.е.м. Если молярная масса M выражена в г/моль, то численные значения их равны. Если же молярная масса выражается в кг/моль, то числовое значение ее в 1000 раз меньше M_r . Например, молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 составляет 98 а.е.м., а ее молярная масса – 98 г/моль, или $98 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

1.2. Газовые законы. Закон Авогадро

Исторически наиболее полно изучены химические реакции между газообразными веществами, причем французским ученым Гей-Люссаком было установлено, что *«объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам получающихся газообразных продуктов как простые целые числа»* (при этом предполагается, что все объемы газов приведены к одинаковому давлению и температуре). Например, 1 л водорода соединяется с 1 л хлора, образуя 2 л хлороводорода.

Для объяснения этой закономерности итальянский ученый Авогадро высказал гипотезу, что *«в равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул»*, при этом Авогадро предположил, что молекулы простых газов состоят из двух одинаковых атомов. Таким образом, из двух двухатомных молекул водорода и хлора образуются две двухатомные молекулы хлороводорода: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Гипотеза Авогадро впоследствии была подтверждена опытными данными, а потому стала называться **законом**.

Из закона Авогадро вытекают *два следствия*:

1. Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях (давлении P и температуре T) занимает одинаковый объем.

2. Один моль любого газа при определенных условиях занимает постоянный объем.

Этот объем при нормальных условиях (н.у.), т. е. при температуре $T_0 = 273 \text{ К}$ (0°С) и давлении $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$, можно вычислить, если известна плотность газа, т. е. масса 1 л его в граммах при этих же условиях. Так, плотность водорода при н.у. $D_0 = 0,09 \text{ г/л}$, откуда молярный объем его $V_0 = 2,016 \text{ г/моль} : 0,09 \text{ г/л} = 22,4 \text{ л/моль}$. Плотность кислорода при н.у. $D_0 = 1,429 \text{ г/л}$, откуда $V_0 = 32 \text{ г/моль} : 1,429 \text{ г/л} = 22,4 \text{ л/моль}$. Таким образом, *один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 л.*

Молекулярную массу газообразных веществ (точнее, численно равную ей молярную массу) определяют обычно *двумя способами*: либо по молярному объему газа (т. е. используя следствие из закона Авогадро), либо при помощи относительной плотности по любому другому газу. Рассмотрим оба эти способа.

Так как моль любого газа при н.у. занимает объем, равный 22,4 л, то молекулярная масса газа может быть выражена как произведение его плотности на 22,4:

$$M = D_0 \cdot 22,4.$$

Пусть, например, масса 2,63 л газа, взятого при н.у., равна 4,0 г, тогда плотность газа $D_0 = 4,00/2,63 = 1,52 \text{ г/л}$ и $M = 1,52 \cdot 22,4 = 34,0$.

Второй способ основан на определении относительной плотности D данного газа по другому газу, равной отношению их масс m_1/m_2 при $P, V, T = \text{const}$. В соответствии с законом Авогадро $m_1/m_2 = M_1/M_2$, и расчет искомой величины ведется по формуле $M_1 = M_2 \cdot D$. Так, при известной относительной плотности газа по водороду с $M_{\text{H}_2} = 2 \text{ г/моль}$ или по воздуху, состоящему из смеси газов со средней молярной массой $M_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}$, для расчета M используются соотношения $M = 2D_{\text{H}_2}$ и $M = 29D_{\text{возд}}$.

Сопоставив M газа с $M_{\text{возд}}$, легко установить, легче или тяжелее он воздуха.

Как было показано выше, для определения молекулярной массы газа по первому способу надо прежде всего экспериментально определить плотность этого газа, т. е. массу 1 л при н.у. Однако нет необходимости взвешивать непременно 1 л газа точно при температуре 0 °С и давлении 101,3 кПа. Обычно взвешивают удобный для эксперимента объем газа при каком-то давлении P и температуре T , а затем этот объем приводят к н.у. с помощью уравнения Клапейрона, объединяющего газовые законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака:

$$P_0 V_0 / T_0 = PV / T.$$

Уравнение Клапейрона показывает, что как бы ни изменялись температура, давление и объем газа (при неизменной его массе), произведение объема на давление, деленное на абсолютную температуру, остается постоянной величиной, т. е.

$$PV/T = r, \quad \text{или} \quad PV = rT.$$

Постоянная r имеет разное числовое значение в зависимости от природы газа и его массы.

Д.И. Менделеев обратил внимание на то, что если брать молярные количества газов, то их объемы, согласно закону Авогадро, уже не будут зависеть от природы взятого газа.

Если обозначить объем 1 моля газа V_m , а константу — R , то уравнение Клапейрона–Менделеева для 1 моля газа будет иметь следующий вид: $PV_m = RT$, а для n молей газа $PnV_m = nRT$.

Учитывая, что объем nV_m — объем любого количества газа, обозначим его буквой V без всяких индексов; число же молей n равно отношению массы взятого газа к его молярной массе: $n = m/M$. Тогда уравнение Клапейрона–Менделеева для любого количества газа примет следующий вид: $PV = (m/M)RT$, где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(К·моль).

Если уравнение Клапейрона–Менделеева написать вначале для температуры T , а затем для температуры $T + 1$ (при постоянном давлении P) и вычсть первое уравнение из второго, то получим выражение, раскрывающее физический смысл универсальной газовой постоянной R :

$$\begin{array}{r} PV_2 = -R(T + 1) \\ - \quad PV_1 = RT \\ \hline P(V_2 - V_1) = RT + R - RT, \end{array}$$

откуда $R = P \cdot \Delta V$, т. е. универсальная газовая постоянная равна работе расширения одного моля идеального газа при повышении температуры на 1° (при постоянном давлении).

С помощью уравнения Клапейрона–Менделеева можно вычислить молярную массу газа M , если известны масса газа m и его объем V , а также условия, в которых находится газ (P и T). Расчеты по этому уравнению проводят, выражая значения P , V и T , как и величину R , в единицах СИ.

1.3. Важнейшие стехиометрические законы

Рассматривая основные законы химии, следует особо подчеркнуть заслуги гениального русского ученого М.В. Ломоносова, который во многом предвосхитил открытия и основополагающие выводы, сделанные гораздо позже многими известными учеными. Однако работы Ломоносова очень долгое время не были широко известны научному миру. Лишь в 1913 г. Меншуткин заново открыл и опубликовал многие работы Ломоносова.

Своими опытами по обжигу металлов в запаянных стеклянных сосудах (1756 г.) Ломоносов экспериментально подтвердил неизменность массы вещества при химических реакциях и, следовательно, справедливость закона сохранения материи.

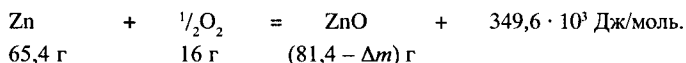
Закон сохранения массы служит основой при расчете материального баланса химико-металлургических процессов и формулируется следующим образом: «Суммарная масса продуктов реакции равна суммарной массе исходных веществ».

Обычная экспериментальная проверка закона сохранения массы показывает, что этот закон совершенно точный. Однако изучение явлений распада и образования атомных ядер показало, что закон сохранения массы является приближенным, а не точным законом. Дело в том, что химические реакции, как правило, сопровождаются выделением или поглощением энергии (чаще всего в виде теплоты), а энергия (как показал в 1905 г. Эйнштейн) связана с массой следующим соотношением: $E = mc^2$, где c – скорость света в вакууме. Следует подчеркнуть, что масса и энергия неотделимы от материи, но они не сводятся друг к другу и не превращаются одна в другую. Может иметь место лишь пропорциональное изменение массы с изменением энергии. Таким образом, если при

реакции выделяется энергия, то масса продуктов реакции должна быть меньше массы начальных веществ.

При обычных химических реакциях изменения массы настолько малы, что не могут быть определены непосредственно опытным путем. Однако для ядерных реакций эти изменения уже заметны, ибо ядерные реакции сопровождаются выделением огромных количеств энергии.

Рассмотрим, например, реакцию окисления металлического цинка, сопровождающуюся выделением энергии. Покажем, что дефект массы Δm для этой реакции не может быть определен экспериментальным путем.



Напомним, что джоуль – это работа одного ньютона на пути в 1 м, а ньютон определяется как сила, сообщающая массе 1 кг ускорение 1 м/с² (1 Н = 1 кг·м/с²), следовательно, размерность джоуля такова: 1 Дж = 1 кг·м²/с². Поэтому, если массу реагирующих веществ выразить в килограммах, изменение энергии ΔE в данной реакции составит $\Delta E = 349,6 \cdot 10^6$ Дж. Но, согласно уравнению Эйнштейна, $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$, откуда

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{349,6 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2}{9 \cdot 10^{16} \text{ м}^2/\text{с}^2} = 3,88 \cdot 10^{-9} \text{ кг.}$$

Ясно, что обычная экспериментальная проверка не может уловить такого ничтожного изменения массы, и рассматриваемый закон сохраняет все свое значение для химической практики.

Следующим стехиометрическим законом является закон *постоянства состава*, который был сформулирован Прустом в 1806 г.: «*Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, всегда имеет постоянный качественный и количественный состав*».

Следует отметить, что закон Пруста оспаривался его современником и соотечественником французским химиком Бертолле. В отличие от Пруста, Бертолле считал, что в зависимости от способа получения данного вещества состав его может изменяться в тех или иных пределах.

Победу в многолетнем споре одержал Пруст, утверждавший, что Бертолле якобы имел дело с не очень чистыми веществами. Однако в настоящее время установлено, что соединения, которые раньше относили к веществам, имеющим определенный состав, в действительности имеют переменный состав (например, многие оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, гидриды и т. д.). В связи с

этим, те соединения, которые характеризуются постоянным составом и целочисленным стехиометрическим отношением компонентов, называют *дальтонидами* (в честь английского химика Дальтона, который, как известно, ввел понятие атомного веса элемента, впоследствии замененного на атомную массу). Те соединения, которые обладают переменным составом, не соответствующим стехиометрическим отношениям компонентов, называют *бертоллидами* (в честь Бертолле).

Переменный состав наиболее типичен для кристаллических соединений с металлической и ковалентной связью. Так, сульфид свинца, состав которого обычно описывается формулой PbS , имеет переменный состав от $\text{Pb}_{0,9995}\text{S}$ до $\text{PbS}_{0,9995}$; состав оксида титана изменяется от $\text{Ti}_{0,7}\text{O}$ до $\text{TiO}_{1,3}$.

К дальтонидам относятся соединения с молекулярной структурой (например, H_2O , CO_2 , NH_3 , HCN и др.), а также соединения с ионной связью.

1.4. Химический эквивалент. Закон эквивалентов

В XVIII в., еще до создания атомно-молекулярной теории*, было установлено, что все простые и сложные вещества вступают в химические реакции в строго определенных весовых отношениях друг к другу. Так, в соединениях H_2O , HCl и NaH с 1 ед. массы водорода соединяются 8 ед. массы кислорода, 35,5 ед. массы хлора и 23 ед. массы натрия соответственно. Таким образом, эти массы кислорода, хлора и натрия эквивалентны (равноценны) между собой.

Химическим эквивалентом элемента называют число его единиц массы, которое соединяется с единицей (точнее, с 1,008) массы водорода либо с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях. В качестве единицы массы можно выбрать килограмм, фунт, пуд, тонну и т. п. — лишь бы она использовалась для оценки массы как данного элемента, так и водорода либо кислорода. Таким образом, эквивалент элемента — величина относительная, безразмерная.

* Основы атомно-молекулярного учения были впервые изложены Ломоносовым в 1741 г. в его работе «Элементы математической химии».

Масса эквивалента элемента, выраженная в граммах, называется **грамм-эквивалентом (эквивалентной массой)**. В приведенных выше примерах эквивалентная масса (г-экв) кислорода равна 8 г, хлора – 35,5 г, натрия – 23 г.

В отличие от относительной атомной массы A_r , эквивалент элемента \mathcal{E} в его различных соединениях – величина переменная. Вычислить ее можно по формуле $\mathcal{E} = A_r/B$, где B – валентность или степень окисления элемента в данном соединении. Например, эквивалент железа в его дихлориде и трихлориде составляет $56/2 = 28$ и $56/3 \approx 19$ соответственно.

Понятие эквивалента применимо не только к химическому элементу, но и к химическим соединениям: под **эквивалентом соединения** понимают такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Как для элементов, так и для сложных веществ имеет место **закон эквивалентов**: «Вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах», или «массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам либо эквивалентным массам (объемам): $m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2$ ». Поэтому важно знать, как вычисляют-ся эквиваленты сложных веществ.

Эквивалент кислоты определяется отношением M_r кислоты к числу атомов водорода в формуле кислоты, способных заместиться на металл (основность кислоты). Например, эквивалент серной кислоты равен $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49$.

Эквивалент основания определяется отношением M_r основания к числу гидроксильных групп OH в формуле основания, способных заместиться на кислотный остаток (кислотность основания). Например, эквивалент едкого натра равен $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40/1 = 40$, т. е. у этого вещества значения эквивалента и молекулярной массы совпадают.

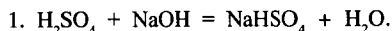
Эквивалент соли определяется как частное от деления M_r соли на суммарный заряд катионов. Так, эквивалент сульфата алюминия $\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342/6 = 57$.

Эквивалент оксида равен сумме эквивалентов кислорода и элемента, образующего данный оксид. Например, эквивалент оксида алюминия равен $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Al}} + \mathcal{E}_{\text{O}}$. Поскольку алю-

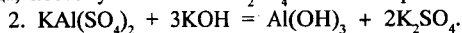
миний трехвалентен, то $\mathcal{E}_{\text{Al}} = A_{\text{rAl}}/B = 27/3 = 9$, следовательно, $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9 + 8 = 17$. То же значение получим, разделив M_r оксида на суммарный заряд катионов металла: $\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102/6 = 17$.

При вычислении эквивалента вещества, участвующего в определенной реакции, необходимо учитывать конкретный состав продуктов реакции.

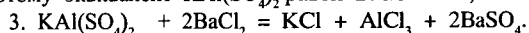
Примеры



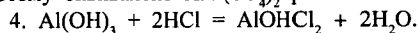
В этой реакции от каждой молекулы кислоты участвует только один ион водорода, поэтому эквивалент H_2SO_4 численно равен молекулярной массе, т. е. 98.



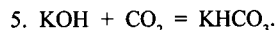
От $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ($M_r = 278$) в обменной реакции участвует только алюминий, поэтому эквивалент $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ равен $278/3 = 92,7$.



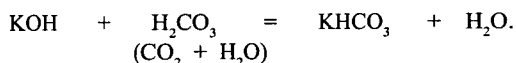
В этой реакции и K^+ и Al^{3+} из $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ обмениваются на Ba^{2+} из BaCl_2 , поэтому эквивалент $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ равен $278/4 = 69,5$.



В этой реакции гидроксид алюминия проявляет себя как двухкислотное основание (в ходе реакции замещаются на кислотный остаток только две гидроксильные группы), поэтому эквивалент $\text{Al}(\text{OH})_3$ численно равен половине M_r , т. е. $78/2 = 39$.



Диоксид углерода CO_2 является ангидридом угольной кислоты и в данной реакции проявляет себя как одноосновная кислота. Неустойчивая угольная кислота, как известно, распадается на CO_2 и H_2O , поэтому вышеприведенное уравнение фактически отображает реакцию нейтрализации, приводящую к образованию кислой соли:



Таким образом, эквивалент CO_2 численно равен M_r , т. е. 44.

Рассмотрим вкратце некоторые методы экспериментального определения эквивалента химического элемента.

Метод непосредственного (или прямого) определения. Этот метод основан непосредственно на сущности понятия, что такое эквивалент. Пользуясь этим методом, находят такое количество единиц массы элемента (вещества), которое в химических реакциях взаимодействует полностью (без остатка) с 8,000 единицами массы кислорода или 1,008 единицами массы водорода. Например, при окислении n г металла Me получено m г окси-

да металла MeO . Для вычисления эквивалента металла используют пропорцию:

n г Me соединяются с $(m - n)$ г кислорода;

1 г-экв Me соединяется с 8 г кислорода,

откуда масса 1 г-экв Me составляет $\frac{n \cdot 8}{m - n}$ г,
следовательно, $\mathcal{E}_{\text{Me}} = n \cdot 8 / (m - n)$.

Аналитический метод. Основан на данных химического анализа исследуемого вещества. Зная процентный состав соединения данного элемента с другим элементом, эквивалент которого известен, рассчитывают эквивалент данного элемента на основании закона эквивалентов. Например, соединение углерода с водородом содержит 85,6 % углерода и 14,4 % водорода. Для вычисления эквивалента углерода используют пропорцию:

85,6 г C соединяются с 14,4 г H ;

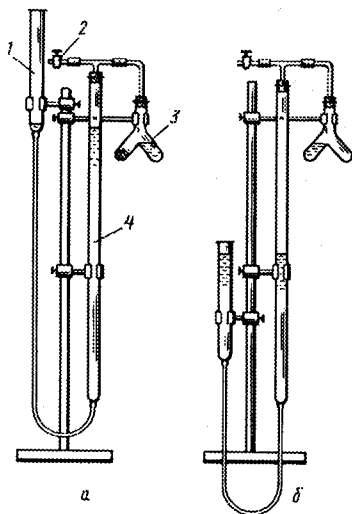
1 г-экв C соединяется с 1,008 г H ,

откуда масса 1 г-экв C составляет $\frac{85,6 \cdot 1,008}{14,4} = 6$ г,

следовательно, $\mathcal{E}_{\text{C}} = 6$.

Метод вытеснения. Применим для определения эквивалента металлов, способных вытеснить водород из разбавленных растворов кислот и щелочей. В этом случае находят массу образца металла в граммах, вытесняющего 11200 мл водорода при н.у. (объем, занимаемый одним г-экв водорода при н. у.). Поскольку этот метод широко применяется в лабораторной практике, рассмотрим его подробнее, взяв в качестве реагента раствор соляной кислоты.

Опыт проводят, используя прибор, называемый э в д и о м е т р о м (рисунок). Прибор состоит



Прибор для определения эквивалентов металлов:

a — в начале опыта; b — в конце опыта

из бюретки (стеклянной трубки с делениями) 4 вместимостью 50...100 мл, открытой трубки 1, служащей в качестве уравнительного сосуда, стеклянного тройника с краном 2 (кран можно заменить зажимом) и двухколенной пробирки (склянки Оствальда) 3. Бюретка и уравнительный сосуд соединены резиновой трубкой и содержат столько воды, чтобы при равенстве уровней воды в каждой трубке мениск в бюретке оказался на нулевом делении. Резиновые пробки плотно закрывают отверстия. Весь прибор укрепляется на металлическом штативе с помощью держателей и зажимов, как показано на рисунке.

Работу проводят в следующей последовательности. Образец металла ($\sim 0,1$ г) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г и помещают в одно из колен склянки Оствальда. В другое колено наливают 10...12 мл 2 н. раствора соляной кислоты (объем, достаточный для полного растворения металла). После этого проверяют прибор на герметичность: плотно вставляют пробку, закрывают кран тройника и опускают уравнительный сосуд на 10...15 см. Если прибор герметичен, то уровень воды в бюретке несколько снизится, а затем останется без изменения. Если прибор негерметичен (уровни воды в бюретке и уравнительной склянке оказываются на одной линии), выявляют причину и устраняют ее — проверяют надежность пробок и крана или заменяют прибор.

Убедившись в герметичности прибора, приводят давление в бюретке к атмосферному (вода в бюретке и в уравнительной склянке должна быть на одном и том же уровне, причем в бюретке — на нулевом уровне). Переливают раствор кислоты в колено пробирки, где находится образец металла (наклоняя склянку Оствальда), и наблюдают за растворением металла в кислоте, периодически опуская уравнительную склянку, чтобы уровни воды в ней и в бюретке примерно были одинаковы (в этом случае реакция будет протекать при атмосферном давлении, определяемом по шкале барометра). После полного растворения металла пробирка охлаждается до комнатной температуры (10...15 мин), после чего приводят давление к атмосферному (уравнивают уровни воды в бюретке и в уравнительной склянке) и отмечают объем выделившегося водорода по шкале бюретки (отсчет делается по нижнему краю мениска).

Поскольку выделяющийся в результате реакции водород насыщен парами воды, то для нахождения *парциального давления** водорода P_{H_2} следует из величины атмосферного давления P вычесть парциальное давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (значение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при данной температуре берется из справочной таблицы): $P_{\text{H}_2} = P - P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Эквивалент металла можно рассчитать двумя путями:

1. По уравнению Клапейрона–Менделеева $P_{\text{H}_2} V = (m/M)RT$ находят массу m вытесненного водорода, а затем на основании закона эквивалентов вычисляют эквивалент данного металла:

$$m_{\text{Me}}/m_{\text{H}_2} = \mathcal{E}_{\text{Me}}/\mathcal{E}_{\text{H}_2}, \quad \text{откуда } \mathcal{E}_{\text{Me}} = (m_{\text{Me}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2})/m_{\text{H}_2}.$$

2. По уравнению Клапейрона $P_0 V_0/T_0 = PV/T$ приводят объем выделившегося водорода к нормальным условиям, а затем рассчитывают эквивалент металла:

m г Ме вытесняют V_0 мл H_2 (н.у.);

1 г-экв Ме вытесняет 11200 мл H_2 (н.у.),

откуда $\mathcal{E}_{\text{Me}} = (m \cdot 11200)/V_0$.

В заключение следует подчеркнуть, что эквивалент – это чисто химическая единица, которая, в отличие от единиц массы, служит мерой взаимного замещения разных элементов в их соединениях.

Задания к главе 1

1.1. Вычислите молярную массу хрома Cr и диоксида марганца MnO_2 .

Решение. Атомная масса хрома составляет $A_r = 52$, следовательно, масса одного моля хрома равна $M_{\text{Cr}} = 52$ г/моль.

Молекулярная масса диоксида марганца представляет собой сумму атомных масс марганца и кислорода и составляет $M_{r, \text{MnO}_2} = 52 + 2 \cdot 16 = 84$, следовательно, масса одного моля диоксида марганца равна $M_{\text{MnO}_2} = 84$ г/моль.

1.2. Масса 1 л газа (н.у.) составляет $1,25 \cdot 10^{-3}$ кг. Вычислите:
а) молекулярную массу газа; б) массу молекулы газа.

* Если в сосуде находится смесь нескольких газов, то каждый из них производит такое же давление, какое он производил бы, занимая один весь сосуд. Та часть общего давления газовой смеси, которая приходится на долю данного газа, называется *парциальным давлением данного газа*.

Решение. а) Так как моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, то можно составить следующую пропорцию:

масса 1 л газа при н.у. равна $1,25 \cdot 10^{-3}$ кг;

масса 22,4 л газа при н.у. равна x кг,

откуда $x = 22,4 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, или 28 г/моль, следовательно, молекулярная масса газа $M_r = 28$.

б) Используя численное значение числа Авогадро, составим пропорцию:

масса $(6,02 \cdot 10^{23})$ молекул газа равна 28 г;

масса 1 молекулы газа равна y ,

откуда $y = 28 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 4,6 \cdot 10^{-23}$ г.

1.3. Образцы азота и метана имеют одинаковую массу. В каком из них содержится больше атомов (и во сколько раз)?

Решение. Молярные массы азота N_2 и метана CH_4 составляют 28 г/моль и 16 г/моль соответственно. В 28 г N_2 содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул, или $12 \cdot 10^{23}$ атомов (молекула азота состоит из двух атомов). В образце метана с такой же массой содержится $28/16 = 1,75$ моль CH_4 , что соответствует $1,75 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 10,5 \cdot 10^{23}$ молекул, или $10,5 \cdot 10^{23} \cdot 5 = 52,5 \cdot 10^{23}$ атомов (молекула метана состоит из пяти атомов). Следовательно, в образце метана содержится примерно в 4 раза больше атомов, чем в образце азота: $52,5/12 = 4,4$.

1.4. Сколько атомов содержится в образце метана массой 40 г? Чему равна масса образца диоксида углерода, содержащего такое же число атомов?

Решение. Молярные массы метана CH_4 и диоксида углерода CO_2 составляют 16 г/моль и 44 г/моль соответственно. Рассчитаем, сколько атомов содержится в 40 г метана: количество метана составляет $40/16 = 2,5$ моль CH_4 , что соответствует $2,5 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 5 = 75 \cdot 10^{23}$ атомов.

Рассчитаем массу образца CO_2 , содержащего $75 \cdot 10^{23}$ атомов:

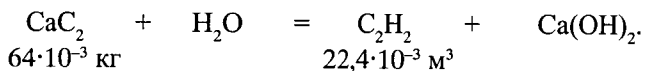
в 44 г CO_2 содержится $6 \cdot 10^{23} \cdot 3 = 18 \cdot 10^{23}$ атомов;

в x г CO_2 содержится $75 \cdot 10^{23}$ атомов,

откуда $x = \frac{44 \cdot 75}{18} = 183$ г.

1.5. Вычислите объем ацетилена, полученного действием воды на $1,6 \cdot 10^{-2}$ кг карбида кальция при температуре 300 К и давлении $202,6 \cdot 10^3$ Па.

Решение. Составляем уравнение реакции с указанием соответствующих ему значений массы и объема интересующих нас веществ:



Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 64 \cdot 10^{-3} \text{ кг CaC}_2 \text{ дают } 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ (н.у.);} \\ 16 \cdot 10^{-3} \text{ кг CaC}_2 \text{ дают } x \text{ м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ (н.у.),} \end{array}$$

$$\text{откуда } x = \frac{16 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{64 \cdot 10^{-3}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ (н.у.).}$$

Для приведения найденного объема к указанным в задаче условиям воспользуемся объединенным газовым законом: $P_0 V_0 / T_0 = PV / T$. Подставляя исходные данные, получим

$$V = \frac{P_0 \cdot V_0 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 300}{202,6 \cdot 10^3 \cdot 273} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

1.6. Образец некоторого вещества с массой 0,01 кг при 500 К и давлении $86 \cdot 10^3$ Па в парообразном состоянии занимает объем $12 \cdot 10^{-3}$ м³. Вычислите молекулярную массу вещества.

Решение. Воспользуемся уравнением Клапейрона–Менделеева:

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

$$\text{откуда } M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,01 \cdot 8,314 \cdot 500}{86 \cdot 10^3 \cdot 12 \cdot 10^{-3}} = 40,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (или } 40,2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}), \text{ т. е. молекулярная масса данного вещества равна } 40,2.$$

1.7. Плотность газа по аргону 0,4. Определите: а) плотность этого газа по воздуху; б) массу 50 л этого газа, находящегося в баллоне при температуре 19 °С и давлении 14182 кПа.

Решение. Исходим из того, что у аргона, как и у любого элемента VIII главной подгруппы периодической системы элементов, молекула одноатомна, т. е. значения его атомной и молекуляр-

ной масс совпадают, поэтому молярная масса нашего газа

$$M = M_{Ar} \cdot D = 40 \cdot 0,4 = 16 \text{ г/моль.}$$

Учитывая, что средняя молярная масса воздуха $M_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}$, рассчитаем относительную плотность газа по воздуху: $D_{\text{возд}} = 16/29 = 0,55$.

Для нахождения массы 50 л этого газа при заданных условиях воспользуемся уравнением Клапейрона–Менделеева: $PV = \frac{m}{M}RT$, откуда

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{141,82 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 292 \text{ К}} = 4,7 \text{ кг.}$$

1.8. Определите, при какой температуре хранится в баллоне гелий, если масса газа, объем и давление в баллоне составляют 1,2 кг, 48 л и 15195 кПа соответственно.

Решение. Для нахождения температуры газа при заданных условиях воспользуемся уравнением Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда}$$

$$T = \frac{PVM}{mR} = \frac{152 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 48 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{1,2 \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}} = 288,8 \text{ К,}$$

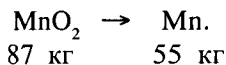
или $\approx 16 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.9. Марганцевая руда содержит 57% пиролюзита MnO_2 . Определите, какая масса руды необходима для получения 1000 кг чугуна, содержащего 0,7% Mn, если степень восстановления марганца (переход из руды в чугун) равна 60%.

Решение. Вычислим массу марганца в 1000 кг чугуна, зная, что содержание марганца в чугуне составляет 0,7%:

$$0,007 \cdot 1000 \text{ кг} = 7 \text{ кг.}$$

Из формульного состава пиролюзита следует, что из 10^3 моль пиролюзита образуется 10^3 моль марганца:



Рассчитаем, сколько потребуется пиролюзита для получения 7 кг марганца, учитывая, что степень восстановления марганца равна 60%:

из 87 кг MnO_2 образуется 0,655 кг марганца;
из x кг MnO_2 образуется 7 кг марганца,

$$\text{откуда } x = \frac{87 \cdot 7}{0,655} = 18,5 \text{ кг } \text{MnO}_2.$$

Рассчитаем массу руды, содержащую 18,5 кг пиролюзита:

в 100 кг руды содержится 57 кг MnO_2 ;
в y кг руды содержится 18,5 кг MnO_2 ,

$$\text{откуда } y = \frac{100 \cdot 18,5}{57} = 32,5 \text{ кг.}$$

1.10. Определите эквивалент серы в сероводороде, диоксиде и триоксиде серы.

Решение. Исходя из состава сероводорода H_2S и оксидов серы SO_2 и SO_3 , находим, что степень окисления серы в них равна $-\text{II}$, IV и VI соответственно. Тогда из соотношения $\mathcal{E} = A/B$ находим, что эквивалент серы равен: $32/2 = 16$; $32/4 = 8$; $32/6 = 5,33$ соответственно.

1.11. Рассчитайте атомную массу и эквивалент элемента, если известно, что содержание последнего в его оксиде составляет 46,7%, а степень окисления элемента равна четырем. Какова химическая формула этого оксида?

Решение. Согласно закону эквивалентов, данный элемент и кислород соединяются между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2.$$

Исходя из процентного состава оксида, находим, что на 46,7 г элемента приходится $100 - 46,7 = 53,3$ г кислорода, следовательно,

$$\frac{46,7}{53,3} = \frac{\mathcal{E}}{8}, \text{ откуда } \mathcal{E} = \frac{46,7 \cdot 8}{53,3} = 7.$$

Из соотношения $\mathcal{E} = A/B$ находим $A = \mathcal{E} \cdot B = 7 \cdot 4 = 28$.

Из периодической системы элементов следует, что найденное значение атомной массы соответствует химическому элементу кремнию, следовательно, формула оксида SiO_2 .

1.12. Образец металла с массой 3 г реагирует без остатка с 15,75 г кислоты, г-эquiv которой 63 г, или с 12,25 г другой кисло-

ты. Определите: а) г-экв второй кислоты; б) атомную массу металла, если его степень окисления в образующихся солях равна +II. Какой это металл?

Решение. Используя закон эквивалентов

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2,$$

имеем:

$$\frac{3}{15,75} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{63}, \text{ откуда } \mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{3 \cdot 63}{15,75} = 12.$$

Находим эквивалент второй кислоты:

$$\frac{3}{12,25} = \frac{12}{\mathcal{E}_{\text{к-ты}}}, \text{ откуда } \mathcal{E}_{\text{к-ты}} = \frac{12,25 \cdot 12}{3} = 49.$$

а 1 г-экв кислоты равен 49 г.

Находим атомную массу металла:

$$A = \mathcal{E} \cdot B = 12 \cdot 2 = 24; \text{ элемент} - \text{Mg}.$$

1.13. При восстановлении 1,6 г монооксида некоторого металла водородом образовалось 0,36 г воды. Определите эквивалент металла и химическую формулу оксида.

Решение. Определим эквивалент оксида ($\mathcal{E}_{\text{ок}}$), используя математическое выражение закона эквивалентов и учитывая, что эквивалент воды равен сумме эквивалентов водорода и кислорода, т. е. 9:

$$\frac{m_{\text{ок}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{ок}}}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ откуда } \mathcal{E}_{\text{ок}} = \frac{m_{\text{ок}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,6 \cdot 9}{0,36} = 40.$$

Эквивалент металла равен разности между эквивалентом оксида и эквивалентом кислорода:

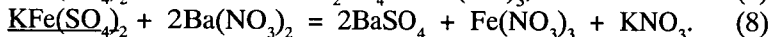
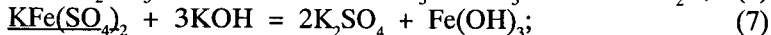
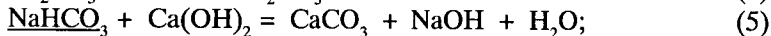
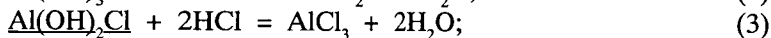
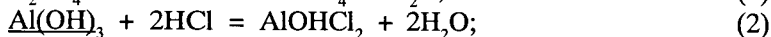
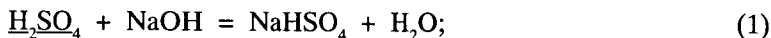
$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \mathcal{E}_{\text{ок}} - \mathcal{E}_{\text{O}} = 40 - 8 = 32.$$

Судя по составу оксида (MeO), степень окисления металла в нем равна двум. Тогда из соотношения $\mathcal{E} = A/B$ находим атомную массу металла:

$$A = \mathcal{E} \cdot B = 32 \cdot 2 = 64. \text{ Это} - \text{медь } (A_{\text{Cu}} = 63,5 \approx 64).$$

Следовательно, формула оксида CuO .

1.14. Определите, чему в данной реакции равен эквивалент соединения, формула которого подчеркнута:



Решение. В реакции (1) в молекуле кислоты замещается 1 ион водорода, следовательно

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_r / 1 = 98/1 = 98.$$

В реакциях (2) и (3) происходит замещение двух гидроксильных групп (основная соль в реакции (3) реагирует как основание), следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = M_r / 2 = 78/2 = 39;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}} = M_r / 2 = 96,4/2 = 48,2.$$

В реакции (4) эквивалент Na_2CO_3 определяется как эквивалент средней соли:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_r / 2 = 106/2 = 53.$$

В реакции (5) происходит замена иона водорода, и иона натрия на ион кальция, следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{NaHCO}_3} = M_r / 2 = 84/2 = 42.$$

В реакции (6) ионами хлора замещаются три однозарядных группы (2OH^- и CH_3COO^-), следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}} = M_r / 3 = 120/3 = 40.$$

Действительно, согласно закону эквивалентов, имеем:

$$M_{r\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}}/3M_{r\text{HCl}} = \mathcal{E}_{\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}}/\mathcal{E}_{\text{HCl}},$$

но так как $M_{r\text{HCl}} = \mathcal{E}_{\text{HCl}}$, то

$$\mathcal{E}_{\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}} = M_{r\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}}/3.$$

В реакции (7) ионами калия замещается лишь один ион железа (III), следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{KFe(SO}_4)_2} = M_r / 3 = 287/3 = 95,7.$$

В реакции (8) ионами бария замещаются ион калия и ион железа (III), сумма зарядов которых равна четырем, следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{KFe(SO}_4)_2} = M_r / 4 = 287/4 = 71,4.$$

1.15. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалент H_3PO_3 , ее основность и составьте уравнение данной реакции.

Решение. Согласно закону эквивалентов, имеем:

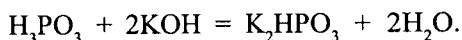
$$\frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_3}}{m_{\text{KOH}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{KOH}}}, \text{ но } \mathcal{E}_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} = 56,$$

$$\text{поэтому } \mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_3} = \frac{0,943 \cdot 56}{1,291} = 40,9.$$

Молекулярная масса кислоты $M_{\text{H}_3\text{PO}_3}$ равна 82, следовательно, в данной реакции она двухосновна:

$$\text{основность } \text{H}_3\text{PO}_3 = M_r / \mathcal{E} = 82/40,9 = 2.$$

Таким образом, уравнение данной реакции



1.16. Вычислите число атомов в 9 г хрома и массу 1 атома.

(Ответ: $1 \cdot 10^{23}$; $8,6 \cdot 10^{-23}$ г)

1.17. Плотность газа по воздуху 0,59. Вычислите плотность этого газа по гелию.

(Ответ: 4,25)

1.18. Вычислите массу $3 \cdot 10^{24}$ молекул неона и объем, занимаемый ими при нормальных условиях.

(Ответ: 100 г; 112 л)

1.19. Сколько атомов содержится в молекуле паробразной серы, если ее плотность по воздуху 4,4?

(Ответ: 4)

1.20. Сколько атомов содержится в молекуле паробразного иода, если его плотность по кислороду 7,9?

(Ответ: 2)

1.21. Вычислите массу 5,5 л азота при 23 °С и давлении 96 кПа, если при нормальных условиях масса 1 л азота равна 1,25.

(Ответ: 6 г)

1.22. Масса 3 л газа при 23 °С и давлении 101,3 кПа равна 8,2 г. Вычислите молекулярную массу газа.

(Ответ: 66)

1.23. Вычислите число молей и грамм-эквивалентов в 513 г сульфата алюминия.

(Ответ: 1,5 моль; 9 г-экв)

1.24. При взаимодействии 1,6 г металла с кислотой выделилось 2 л водорода (н.у.). Определите эквивалент металла.

(Ответ: 9)

1.25. При сгорании 3 г некоторого металла образуется 5 г оксида. Определите эквивалент оксида этого металла.

(Ответ: 20)

1.26. Хлорид некоторого металла содержит 79,8% хлора. Определите эквивалент этого металла, учитывая, что эквивалент хлора равен 35,5, а степень окисления металла в хлориде равна 3. Какой это металл?

(Ответ: 9; Al)

1.27. При восстановлении 16 г оксида вольфрама водородом получено 3,5 г воды. Определите эквивалент вольфрама и химическую формулу оксида.

(Ответ: 30,6; WO_3)

1.28. Какая масса металла, эквивалент которого 9, может быть окислена 1,86 л кислорода (н.у.)?

(Ответ: 3 г)

1.29. При взаимодействии 27 г алюминия с соляной кислотой выделился водород. Сколько граммов магния надо взять для получения такого же объема водорода? Эквиваленты магния и алюминия равны 12 и 9 соответственно.

(Ответ: 36 г)

1.30. Некоторая масса металла вытесняет из кислоты 1,4 л водорода (н.у.). Эта же масса металла вытесняет 12,95 г свинца из раствора его соли. Определите эквивалент свинца.

(Ответ: 103,6)

ГЛАВА 2

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. Основные понятия термохимии

Как известно, в соответствии с законом сохранения энергии возможен ряд преобразований энергии: химической энергии топлива в теплоту, теплоты в механическую энергию, механической – в электрическую, электрической вновь в механическую и, наконец, механической – в теплоту. Однако не все перечисленные преобразования равноценны друг другу: химическая, механическая и электрическая энергии могут целиком переходить в другие виды энергии (в том числе и в теплоту); теплота же не в состоянии *полностью* перейти в другие виды энергии. Дело в том, что все виды энергии, *кроме теплоты*, являются энергиями упорядоченного движения микрочастиц, составляющих тело, или упорядоченного движения самих тел (так, электрическая энергия – это упорядоченное движение электрических зарядов под действием электрического напряжения; механическая энергия – энергия простейшего движения, представляющего собой изменение с течением времени пространственного расположения тел).

Теплота представляет собой энергию беспорядочного движения микрочастиц (молекул, атомов, электронов и т. п.) при переходе от одного тела к другому. Невозможность полного перехода теплоты в другие виды энергии объясняется невозможностью полной перестройки хаотического движения в упорядоченное.

Раздел химии, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Всякое тело в определенных условиях обладает запасом *внутренней энергии* U , которая состоит из *кинетической* и *потенциальной* энергии частиц, составляющих это тело:

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}.$$

Внутренняя кинетическая энергия обусловлена тепловым хаотическим движением молекул, что непосредственно связано с температурой – с увеличением интенсивности этого движения температура тела возрастает.

Внутренняя потенциальная энергия обусловлена взаимодействием молекул друг с другом; как известно, молекулы на некоторых расстояниях притягиваются друг к другу, а при особенно тесном сближении силы притяжения переходят в силы отталкивания.

Следует, однако, иметь в виду, что запас внутренней энергии тела определяется не только кинетической и потенциальной энергией молекул, но и *внутримолекулярной* и *внутриатомной* энергией, зависящей от взаимодействия электронов, молекул и атомов друг с другом и с ядрами атомов. Очевидно, что запас внутренней энергии однородного по составу тела тем больше, чем больше в нем находится частиц или чем больше масса тела, так как энергия возрастает пропорционально увеличению числа частиц.

Все химические превращения непременно сопровождаются изменением внутренней энергии системы* реагирующих веществ, ибо внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изменение внутренней энергии ΔU в процессе химического превращения вещества происходит путем поглощения (или выделения) теплоты и совершения работы:

$$\Delta U = Q + A,$$

где Q – теплота, выделенная или поглощенная данной системой; A – работа, совершаемая системой (например, работа расширения какого-либо газа), или работа, совершаемая внешней средой над системой (например, работа сжатия какого-либо газа).

Обычно совершаемая системой работа очень мала и ею можно пренебречь. Теплота же реакции часто весьма значительна и во многих случаях может быть непосредственно измерена.

2.2. Термохимические уравнения

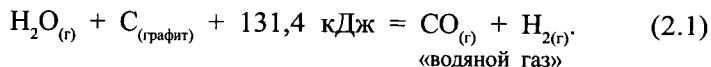
Следует подчеркнуть, что кроме тепловых эффектов термохимические уравнения обязательно содержат индексы, обозначающие агрегат-

* *Системой* в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от внешней среды (т. е. от окружающих веществ, не входящих в интересующую нас систему).

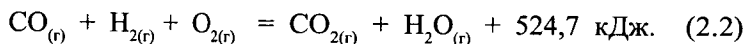
ные состояния исходных веществ и продуктов реакции. Дело в том, что на общее количество выделившейся или поглотившейся теплоты при той или иной химической реакции заметное влияние оказывают и физические процессы – переходы реагирующих веществ из одного агрегатного состояния в другое (так как эти переходы также сопровождаются выделением или поглощением теплоты). Так, процессы плавления и парообразования ($T \rightarrow Ж \rightarrow Г$) идут с поглощением теплоты, а противоположные им процессы конденсации и затвердевания ($Г \rightarrow Ж \rightarrow Т$) идут с выделением теплоты.

Следует также иметь в виду, что термохимические уравнения могут иметь дробные стехиометрические коэффициенты; это связано с тем, что тепловой эффект реакции рассчитывается только на 1 моль продукта реакции или на 1 моль одного из реагирующих веществ.

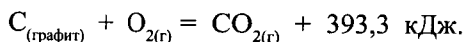
Пример*. При пропускании водяного пара над раскаленным углем (при температуре 600 °С) образуется смесь монооксида углерода и водорода, так называемый «водяной газ» – ценное промышленное топливо. При этом на каждый моль реагирующего углерода поглощается 131,4 кДж теплоты:



При использовании водяного газа в качестве топлива, он сгорит с образованием углекислого газа и воды и при этом выделяется теплота:



Сложив уравнения (2.1) и (2.2), получим суммарное уравнение:



Последнее уравнение показывает, что сжигать в промышленных топках непосредственно уголь менее выгодно, ибо при сжигании 1 моля графита выделяется только 393,3 кДж теплоты, в то время как при сжигании 1 моля водяного газа, содержащего такое же количество углерода, выделяется 524,7 кДж теплоты. Возникает вопрос: откуда же берется дополнительная теплота при сгорании водяного газа?

* Индексы (т), (ж) и (г) обозначают твердое, жидкое и газообразное состояния рассматриваемых веществ соответственно.

Очевидно, что теплота (131,4 кДж), которая была затрачена на сообщение определенного количества энергии углю и водяному пару для получения определенного количества водяного газа (реакция 2.1), оказалась «скрытой» в водяном газе. Можно считать, что реакция (2.1) увеличивает «теплосодержание» атомов реагирующих веществ посредством их перераспределения с образованием продуктов реакции. По-видимому, 1 моль каждого индивидуально-го вещества обладает определенным теплосодержанием, подобно тому, как он обладает определенной массой. Теплосодержание является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Тот факт, что в каждом индивидуальном веществе заключено определенное количество энергии, объясняет тепловые эффекты реакций. Тепловой эффект химической реакции равен разности между теплосодержанием продуктов реакции и теплосодержанием реагирующих веществ. Если теплосодержание реагирующих веществ больше, чем теплосодержание продуктов реакции, то при реакции выделяется теплота. Если теплосодержание продуктов реакции больше, чем теплосодержание реагирующих веществ, то при реакции поглощается теплота.

Следует отметить, что термин «теплосодержание» сохранился исторически (под влиянием некогда господствовавшей в физике теории теплорода) и может создать впечатление, что он характеризует просто «количество теплоты в теле» (в то время как в действительности **теплосодержание** – это мера энергии, накапливаемой веществом при его образовании). Поэтому в химической литературе вместо термина «теплосодержание» пользуются термином «энтальпия» (от греч. *enthalpo* – нагреваю). *Энтальпия* – одно из важнейших свойств вещества, наряду с такими его свойствами, как объем V , давление P , температура T , внутренняя энергия U . Энтальпия H связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + PV,$$

где V – объем рассматриваемой системы; P – давление, при котором система находится.

Тепловой эффект реакции ΔH (при постоянном давлении) представляет собой разность энтальпий продуктов реакции и реагирующих веществ. Так, для реакции (2.1) имеем:

$$\Delta H = [H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2}] - [H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{C}}] = 131,4 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку реакция протекает с поглощением теплоты, образующиеся продукты реакции имеют более высокое теплосодержание, и величина ΔH будет положительной.

При реакции (2.2), наоборот, происходит выделение теплоты. Следовательно, энтальпия продуктов реакции ниже, чем энтальпия реагирующих веществ, поэтому величина ΔH будет отрицательной:

$$\Delta H = [H_{\text{CO}_2} + H_{\text{H}_2\text{O}}] - [H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2} + H_{\text{O}_2}] = -524,7 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, а для эндотермических реакций $\Delta H > 0$.

Итак, изменение энтальпии системы в результате протекающей в ней химической реакции называется **энтальпией реакции** (тепловым эффектом реакции). Измеряют эту величину в килоджоулях (кДж), относя ее к одному молю продукта либо к числу молей всех реагентов, которое соответствует уравнению реакции.

Опытное определение тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, осуществляют в специальных приборах, называемых калориметрами. Схема простейшего калориметра показана на рис. 2.1.

Химическая реакция происходит в сосуде Дьюара 1, представляющем собой стеклянный сосуд с посеребренными изнутри двойными стенками, из пространства между которыми выкачан воздух, вследствие чего стенки сосуда почти не проводят теплоты. Для более равномерного теплообмена с окружающей средой сосуд помещают в большой термостат 2, наполненный водой (температура термостата во время опыта поддерживается постоянной). Сосуд закрыт крышкой 3 с тремя отверстиями: для термометра 4, мешалки 5 и пробирки 6.

Например, определение энтальпии нейтрализации раствора соляной кислоты раствором едкого натра проводят следующим образом. Отмеренный мензуркой объем ра-

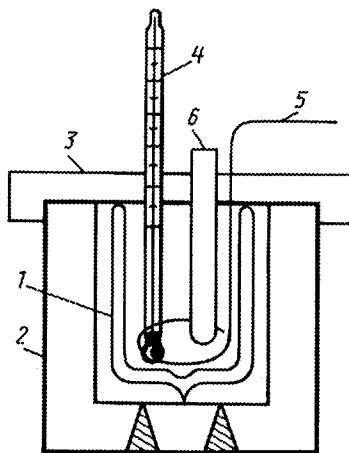


Рис. 2.1. Схема калориметра

створа кислоты наливают во внутренний стакан калориметра. Рядом с калориметром ставят второй стакан с таким же объемом раствора щелочи и ждут выравнивания температуры калориметра и окружающей среды (в течение ~ 5 мин). Измеряют начальную температуру калориметра, после чего вливают через воронку щелочь в кислоту и, непрерывно перемешивая раствор мешалкой, измеряют температуру через каждые 30 с до плавного изменения температуры или ее постоянства.

Зная теплоемкость системы (которая определяется предварительно), можно вычислить количество теплоты, приобретенной содержимым калориметра во время реакции, и отсюда – тепловой эффект реакции (см. решение типовых задач).

2.3. Закон Гесса

В 1840 г. русский ученый Г.И. Гесс сформулировал закон, являющийся основным законом термохимии: «Суммарный тепловой эффект ряда последовательных химических реакций равен суммарному тепловому эффекту любого другого ряда реакций, если исходные вещества и их состояния в обоих случаях одинаковы и если одинаковы также конечные продукты и их состояния». Иными словами, тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.

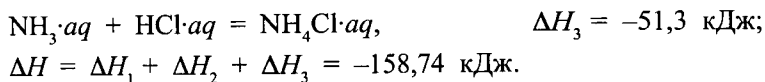
Закон Гесса является вполне строгим только для процессов, происходящих при постоянном давлении или при постоянном объеме. Для этих процессов он может рассматриваться как частная форма выражения закона сохранения энергии применительно к химическим реакциям.

Например, водный раствор хлорида аммония NH_4Cl может быть получен из газообразных аммиака NH_3 и хлороводорода HCl двумя путями:*

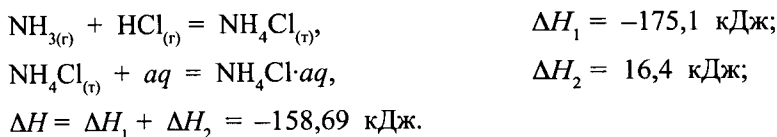
1-й путь:



* Символом aq («аква») обозначается большое количество воды, необходимое для получения водного раствора.



2-й путь:

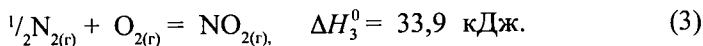
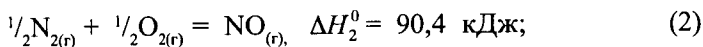
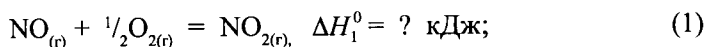


Таким образом, полученные результаты практически совпадают (разница составляет всего 0,02 %).

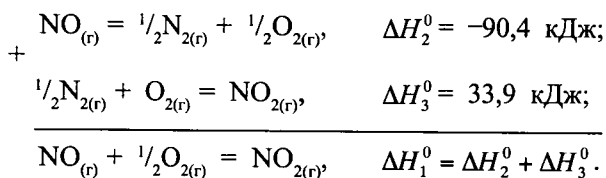
2.4. Стандартные энтальпии образования химических соединений. Термохимические расчеты

Большое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, можно вычислять неизвестную энтальпию реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и энтальпий других реакций, изученных термохимически. При этом необходимо только сравнивать энтальпии различных реакций в одних и тех же условиях. Обычно все исходные вещества и продукты реакции берутся в так называемом стандартном состоянии, т. е. при $P = 101,3 \text{ кПа}$ и $T = 298 \text{ К}$. В этом случае ΔH отмечается значком «ноль» (ΔH^0).

Пример. Пусть требуется определить энтальпию сгорания монооксида азота, если известны энтальпии образования монооксида и диоксида азота из азота и кислорода при стандартных условиях:



Для получения термохимического уравнения (1) нужно так сочетать известные нам уравнения (2) и (3), чтобы в результате исключить все не участвующие в реакции (1) вещества; для этого надо «перевернуть» уравнение (2) и сложить его с уравнением (3):



Таким образом, $\Delta H_1^0 = -56,5 \text{ кДж/моль}$.

Рассмотренные выше уравнения (1), (2) и (3) можно представить следующей схемой (рис. 2.2).

Очевидно, что $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, или $\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 0$. Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $P_{\text{исх}} = P_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает азот сразу в NO_2 или сначала в NO , а затем NO в NO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же. Измерив ΔH_3 и ΔH_2 , можно рассчитать величину ΔH_1 (которую опытным путем найти сложно): $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$.

Обычно при расчетах энтальпий различных химических реакций (на основе закона Гесса) используют так называемые стандартные энтальпии образования химических соединений.

Стандартной энтальпией образования данного соединения называется энтальпия реакции образования 1 моля этого вещества из соответствующих простых веществ при стандартных условиях. Предполагается, что простые вещества в этом случае находятся в своих наиболее устойчивых модификациях.

Стандартная энтальпия образования обозначается $\Delta H_{\text{обр.298}}^0$ (часто тот или другой индекс опускается: $\Delta H_{\text{обр}}^0$ или ΔH_{298}^0). Краткости ради, иногда пользуются обозначением ΔH_f^0 (индекс f – начальная буква английского слова *formation* – образование).

Стандартные энтальпии образования простых веществ для тех агрегатных состояний, в которых эти вещества устойчивы при стандартных условиях, принимаются равными нулю. Если простое

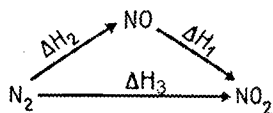


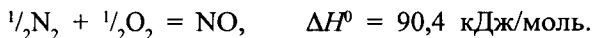
Рис. 2.2. Схема сгорания азота N_2 в диоксид азота NO_2

вещество при стандартных условиях может существовать в виде нескольких модификаций, то к нулю приравнивают $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для наиболее устойчивой из модификаций. Так, графит является более устойчивой модификацией углерода, чем алмаз, поэтому $\Delta H_{\text{обр}}^0$ графита равна нулю, а $\Delta H_{\text{обр}}^0$

алмаза равна 1,9 кДж. Молекулярный кислород O_2 является наиболее устойчивой модификацией кислорода; менее устойчивы озон O_3 и атомарный кислород O , поэтому $\Delta H_{\text{обр.}O_2}^0 = 0$, $\Delta H_{\text{обр.}O}^0 = 142,3$ Дж, $\Delta H_{\text{обр.}O_3}^0 = 247,7$ Дж.

Значения стандартной энтальпии образования многих веществ приводятся в справочной литературе и широко используются в термохимических расчетах. При этом для удобства расчетов во многих случаях вычисляют и помещают в таблицы стандартные энтальпии образования химических соединений в таких агрегатных состояниях, которые неустойчивы (и даже невозможны) при стандартных условиях. Например, в таблицы включают энтальпию образования водяного пара при стандартных условиях, равную $-241,8$ кДж/моль, хотя в этих условиях он переходит в жидкость.

Значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для разных соединений могут быть как положительными, так и отрицательными, хотя образование любых молекул из атомов всегда сопровождается выделением энергии (в противном случае молекула не могла бы быть устойчивой). Дело в том, что процесс образования соединения из элементарных веществ состоит из двух стадий: разложения молекул этих веществ на атомы и последующего соединения этих атомов в новых сочетаниях. Если первая стадия требует затраты большего количества энергии, чем ее выделяется во второй стадии, то реакция образования данного соединения из элементарных веществ сопровождается поглощением тепла. Например, в молекулах N_2 и O_2 связи между атомами очень прочны, так как образование этих молекул из атомов сопровождается выделением больших количеств энергии: $\Delta H_{\text{обр.}N_2}^0 = -945,4$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр.}O_2}^0 = -498,4$ кДж/моль. Образование же молекулы NO из атомов сопровождается выделением несколько меньшего количества энергии: $\Delta H_{\text{обр.}NO}^0 = -631,5$ кДж/моль. Поэтому реакция образования NO из N_2 и O_2 сопровождается поглощением энергии:



Из закона Гесса следует, что *энтальпия реакции* равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

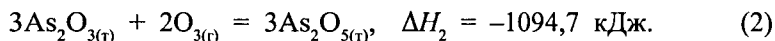
Например, для реакции образования NO, протекающей при стандартных условиях, имеем:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{обр.NO}}^0 - (1/2 \Delta H_{\text{обр.N}_2}^0 + 1/2 \Delta H_{\text{обр.O}_2}^0) = \\ = -631,5 - [0,5 \cdot (-945,4) + 0,5 \cdot (-498,4)] = 90,4 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимические уравнения и закон Гесса широко применяются для составления тепловых балансов производственных процессов и расчета технологической аппаратуры.

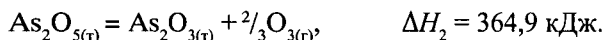
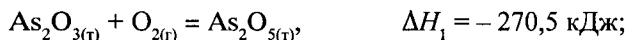
Задания к главе 2

2.1. Вычислите энтальпию перехода 1 моля кислорода в озон, исходя из энтальпий реакций окисления оксида мышьяка (III) кислородом и озоном:



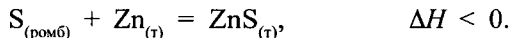
Решение. В соответствии с законом Гесса с термохимическими уравнениями можно проводить те же операции, что и с алгебраическими уравнениями: сложение, вычитание и т. д.

Для получения интересующего нас уравнения, «перевернем» уравнение (2), затем разделим его на 3 и сложим с уравнением (1):



2.2. При взаимодействии 24 г серы с цинком выделилось 152,3 кДж теплоты. Вычислите энтальпию образования сульфида цинка.

Решение. Составляем термохимическое уравнение реакции:



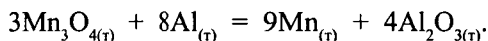
Так как энтальпия образования ZnS – это энтальпия образования 1 моля ZnS из соответствующих простых веществ, то можно составить следующую пропорцию:

при взаимодействии 24 г серы с цинком выделяется 152,3 кДж;
при взаимодействии 32 г серы с цинком выделяется x кДж,

$$\text{откуда } x = \frac{32 \cdot 152,3}{24} = 203,0 \text{ кДж.}$$

Поскольку процесс экзотермический, то $\Delta H < 0$, следовательно:
 $\Delta H_{\text{обр. ZnS}}^0 = -203,0 \text{ кДж/моль.}$

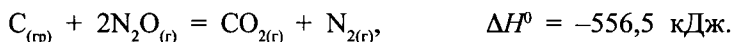
2.3. Воспользовавшись табличными значениями стандартных энтальпий образования, определите стандартную энтальпию реакции



Решение. Пользуясь следствием из закона Гесса и учитывая, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{р-ции}}^0 &= 4 \cdot \Delta H_{\text{обр. Al}_2\text{O}_3}^0 - 3 \cdot \Delta H_{\text{обр. Mn}_3\text{O}_4}^0 = 4 \cdot (-1675,7 \text{ кДж/моль}) - \\ &- 3 \cdot (-1386,2 \text{ кДж/моль}) = -2544,2 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

2.4. Определите стандартную энтальпию образования N_2O , если известна стандартная энтальпия образования CO_2 ($-393,3 \text{ кДж/моль}$) и стандартная энтальпия реакции



Решение. На основании следствия из закона Гесса имеем:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{обр. CO}_2}^0 - 2\Delta H_{\text{обр. N}_2\text{O}}^0,$$

$$\begin{aligned} \text{откуда } \Delta H_{\text{обр. N}_2\text{O}}^0 &= \frac{1}{2} (\Delta H_{\text{обр. CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{р-ции}}^0) = \\ &= \frac{1}{2} (-393,3 \text{ кДж/моль} + 556,5 \text{ кДж/моль}) = 81,6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

2.5. Растворение 125 г $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в большом количестве воды сопровождается поглощением 6 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию растворения гексагидрата бромида магния в воде.

Решение. Энтальпия растворения какого-либо химического соединения – это тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моля этого соединения в большом количестве воды (достаточном для получения раствора).

Молярная масса $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $24 + 2 \cdot 80 + 6 \cdot 18 = 292 \text{ г/моль}$; для нахождения энтальпии растворения данной соли

(по условию $\Delta H > 0$) воспользуемся пропорцией:

при растворении 125 г $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 6 кДж;

при растворении 292 г/моль $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается x кДж теплоты,

откуда $x = 292 \cdot 6/125 = 14$ кДж/моль.

2.6. Растворение 0,5 г-экв MgCl_2 в большом количестве воды сопровождается выделением 8 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию растворения безводного хлорида магния в воде.

Решение. Поскольку эквивалентная масса соли равна отношению молярной массы соли к суммарному заряду катионов, входящих в состав условной молекулы соли (в нашем случае 2), то в 0,5 г-экв MgCl_2 содержится 0,25 моля MgCl_2 .

Для нахождения энтальпии растворения MgCl_2 (по условию $\Delta H < 0$) воспользуемся пропорцией:

при растворении 0,25 моля MgCl_2 выделяется 8 кДж теплоты;

при растворении 1 моля MgCl_2 выделяется x кДж теплоты,

откуда $x = -8/0,25 = -32$ кДж/моль.

2.7. При растворении 10 г CuSO_4 в 240 мл воды температура раствора повышается на 3,69 градуса. Вычислите энтальпию растворения (в кДж/моль).

Решение. Поскольку количество теплоты, выделившейся (или поглотившейся) при растворении вещества, прямо пропорционально массе раствора m и изменению его температуры ΔT , то энтальпия растворения соли может быть вычислена по формуле

$$\Delta H = \pm cm \cdot \Delta T / n,$$

где c — удельная теплоемкость образующегося раствора (из-за малой концентрации раствора его удельная теплоемкость может быть принята равной теплоемкости чистой воды, составляющей 4,18 кДж/(кг·К)); n — число молей растворившейся соли.

Масса воды (плотность 1 г/см³) равна 240 г, поэтому общая масса раствора $m = 10 + 240 = 250$ г, или 0,25 кг. Так как молярная масса CuSO_4 составляет 160 г/моль, то число молей этой соли равно $n = 10/160 = 0,0625$ молей.

Таким образом, имеем

$$\Delta H = 4,18 \text{ кДж/(кг·К)} \cdot 0,25 \text{ кг} \cdot 3,69 \text{ К} / 0,0625 \text{ моль} = 61,7 \text{ кДж/моль}.$$

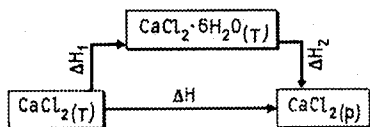


Рис. 2.3. Схема растворения безводного хлорида кальция CaCl_2

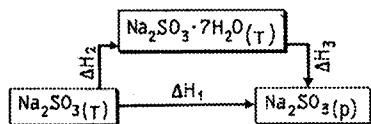


Рис. 2.4. Схема растворения безводного сульфата натрия Na_2SO_3

Так как реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), то окончательно имеем $\Delta H_{\text{р-рения}} = -61,7$ кДж/моль.

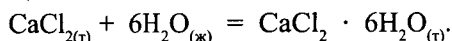
2.8. При растворении 5 г CaCl_2 в 400 г воды температура повысилась на 1,96 градуса. Вычислите энтальпию гидратации CaCl_2 , если энтальпия растворения кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна 18 кДж/моль.

Решение. Молярная масса CaCl_2 составляет 111 г/моль, следовательно, растворилось $5/111 = 0,045$ моля CaCl_2 .

Рассчитаем энтальпию растворения безводного хлорида кальция:

$$\Delta H = 4,18 \cdot 0,405 \cdot 1,96/0,045 = -73,7 \text{ кДж/моль.}$$

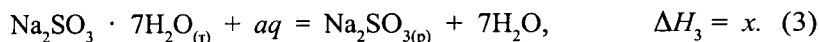
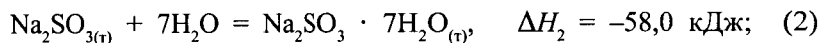
Искомая величина энтальпии гидратации представляет собой энтальпию реакции



Согласно закону Гесса, энтальпия растворения безводной соли ΔH равна сумме энтальпии гидратации безводной соли ΔH_1 и энтальпии растворения кристаллогидрата ΔH_2 , что можно проиллюстрировать в виде схемы (рис. 2.3). Таким образом, $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 = -73,7 - 18 = -91,7$ кДж/моль.

2.9. Энтальпия растворения Na_2SO_3 равна $-11,3$ кДж/моль, а энтальпия гидратации Na_2SO_3 до $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет $-58,0$ кДж/моль. Вычислите энтальпию растворения кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Составляем необходимые термохимические уравнения:



Легко видеть, что для получения интересующего нас уравнения (3) надо из уравнения (1) вычесть уравнение (2). К аналогичному выводу приводит анализ схемы, иллюстрирующей закон Гесса (рис. 2.4). Таким образом, $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -11,3 - (-58,0) = 46,7$ кДж/моль.

2.10. Укажите, для какого из перечисленных веществ – $\text{Au}_{(ж)}$, $\text{Hg}_{(т)}$, $\text{Tl}_{(ж)}$, $\text{Pb}_{(ж)}$, $\text{Bi}_{(т)}$ – стандартная энтальпия образования равна нулю. В ответе приведите номер группы периодической системы, в которой находится соответствующий элемент.

(Ответ: 5)

2.11. Укажите, для какого из перечисленных веществ – $\text{Al}_{(т)}$, $\text{Au}_{(т)}$, $\text{O}_{2(г)}$, $\text{I}_{2(г)}$, $\text{Br}_{2(ж)}$ – стандартная энтальпия образования не равна нулю. В ответе приведите номер периода, в котором находится соответствующий элемент.

(Ответ: 5)

2.12. При термическом разложении оксида серебра (I) выделилось 1,12 л кислорода (н. у.) и поглотилось 2,93 кДж теплоты. Определите энтальпию образования оксида серебра (I).

(Ответ: –29,3 кДж/моль)

2.13. При взаимодействии 2 молей металлического кальция и 44,8 л водорода (н. у.) выделилось 368 кДж теплоты. Определите энтальпию образования гидроксида кальция.

(Ответ: –184 кДж/моль)

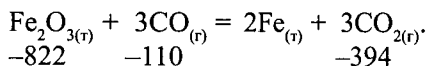
2.14. При взаимодействии 1 моля иода с титаном выделилось 192,5 кДж теплоты. Определите энтальпию образования TiI_4 .

(Ответ: –385 кДж/моль)

2.15. При взаимодействии 0,5 моля магния с избытком ромбической серы выделилось 173,6 кДж теплоты. Определите энтальпию образования сульфида магния.

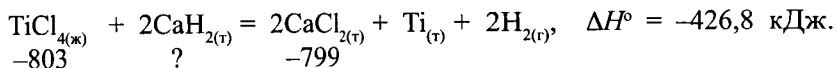
(Ответ: –347,2 кДж/моль)

2.16. Вычислите энтальпию приведенной ниже реакции, используя значения энтальпий образования взаимодействующих веществ (ΔH_{298}^0), которые указаны под каждым из них (в кДж/моль):



(Ответ: –30 кДж/моль)

2.17. Вычислите значение стандартной энтальпии образования гидрида кальция, используя значение энтальпии реакции ΔH_{298}^0 и значения ΔH_{298}^0 образования участвующих в реакции веществ (указаны под формулами веществ, кДж/моль):



(Ответ: -184 кДж/моль)

2.18. При магнитермическом восстановлении диоксида кремния образовалось 0,5 моля оксида магния и выделилось 85,8 кДж теплоты. Определите энтальпию этой реакции.

(Ответ: -343 кДж)

2.19. При прокаливании на воздухе сульфида серебра образовалось 108 г серебра и выделилось 131,8 кДж теплоты. Принимая энтальпию образования сернистого газа равной -297 кДж/моль, вычислите энтальпию образования сульфида серебра.

(Ответ: $-33,5$ кДж/моль)

2.20. При нагревании 1 моля FeS с избытком порошка цинка выделилось 92 кДж теплоты. Определите энтальпию образования сульфида цинка, если для сульфида железа (II) эта величина составляет $-100,4$ кДж/моль.

(Ответ: $-192,5$ кДж/моль)

2.21. При взаимодействии 2 молей хлорида железа (II), чья энтальпия образования равна -343 кДж/моль, с 1 молем хлора выделилось 108,8 кДж теплоты. Определите энтальпию образования FeCl_3 .

(Ответ: $-397,5$ кДж/моль)

2.22. Энтальпии растворения $\text{BaCl}_{2(\text{т})}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ в воде соответственно равны -9 и 20 кДж/моль. Определите энтальпию присоединения 2 молей воды к $\text{BaCl}_{2(\text{т})}$.

(Ответ: -29 кДж/моль)

2.23. Вычислите энтальпию присоединения 10 молей воды к безводному сульфату натрия (кДж/моль), если энтальпии растворения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 соответственно равны 78 и -2 кДж/моль.

(Ответ: -80 кДж/моль)

2.24. Определите энтальпию присоединения 3 молей воды к тетрагидрату сульфата магния (кДж/моль), если энтальпии ра-

створения $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны -21 и 13 кДж/моль.

(Ответ: -34 кДж/моль)

2.25. При растворении 10 г-экв хлорида бария в воде выделилось 4 кДж теплоты. Определите энтальпию растворения этой соли.

(Ответ: $-0,8$ кДж/моль)

2.26. При растворении 4 г-экв $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде поглотилось 26 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию растворения этой соли.

(Ответ: 13 кДж/моль)

2.27. При растворении в воде $5,6$ л хлороводорода (н. у.) выделилось 19 кДж теплоты. Определите энтальпию растворения HCl .

(Ответ: -76 кДж/моль)

2.28. Энтальпия растворения KOH составляет $-58,6$ кДж/моль. На сколько градусов повысится температура при растворении 1 г KOH в 249 г воды? Удельную теплоемкость раствора принять равной теплоемкости чистой воды.

(Ответ: 1)

2.29. При растворении $0,01$ моля некоторой соли в 100 г воды температура понизилась на $0,1$ °С. Принимая теплоемкость раствора равной теплоемкости чистой воды, вычислите энтальпию растворения соли в кДж/моль.

(Ответ: $4,18$ кДж/моль)

2.30. При растворении $0,1$ моля некоторой соли в 1 кг воды температура повысилась на $0,5$ °С. Принимая теплоемкость раствора равной теплоемкости чистой воды, вычислите энтальпию растворения соли в кДж/моль.

(Ответ: $-20,9$ кДж/моль)

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Подавляющее большинство изменений веществ обусловлено течением химических процессов, при которых образуются (или разрываются) связи между атомами.

Поиски ответа на вопрос «почему происходят химические реакции?» привели к понятию о *«химическом сродстве»* взаимодействующих веществ как причине всех химических процессов. Возникновение и развитие понятия о химическом сродстве (в современном смысле его) тесно связаны с именами Томсена, Бертло, Вант-Гоффа и Гельмгольца.

Так, около ста лет назад датский термохимик Томсен (впервые четко сформулировавший понятие и значение теплового эффекта реакции) предложил считать мерой химического сродства и критерием осуществимости химической реакции тепловой эффект реакции. Согласно Томсену, всякий химический процесс сопровождается выделением тепла, поэтому продуктами взаимодействия веществ являются такие вещества, при образовании которых выделяется наибольшее количество тепла*.

В вопросе о силе сродства и о трактовке ее как основной причины химической реакции Бертло по существу ничем не отличается от Томсена: *«Всякое химическое превращение, совершающееся без вмешательства посторонней силы, стремится к производству тела или системы тел, которые выделяют наиболее тепла»*. Этот принцип максимального тепла вошел в историю химии как *принцип Бертло*, несмотря на серьезные претензии Томсена на приоритет в этом вопросе. Заслуживает внимания оговорка Бертло о невмешательстве посторонней силы, которое он ставит условием осуществления своего принципа.

В отличие от Томсена и Бертло, искавших меры химического сродства в тепловом эффекте реакции, Гельмгольц и Вант-Гофф

* Томсену принадлежит также попытка определения химического сродства через скорость реакции. Однако найти таким путем постоянную меру сродства оказалось невозможным, ибо скорость реакции трудно измерить и еще труднее свести к постоянной величине вследствие зависимости скорости реакции от целого ряда факторов (концентрации веществ, температуры, давления, наличия катализатора).

нашли его в величине максимальной работы, перенесенной на химическую реакцию, или, что то же, – в свободной энергии системы: *«Химическое сродство лучше всего определяется как максимальная работа, могущая быть произведенной при реакции, и совпадает со свободной энергией»*. Или в уточненной формулировке: *«Свободной энергией реакции называется максимальная работа, совершенная реакцией при обратимом ходе и изотермических условиях»*. *«Химический процесс обусловлен, как и всякий другой процесс, возможностью отдачи работы, отдачи свободной энергии»*.

Таким образом, Вант-Гофф и Гельмгольц сделали огромный шаг вперед по сравнению с Томсеном и Бертло, ибо сформулированным ими критерием охватываются не только экзотермические, но и эндотермические реакции. Следует, однако, иметь в виду, что обратимость процесса понимается здесь в термодинамическом, а не в химическом смысле (химически обратимый процесс и термодинамически обратимый процесс – понятия совершенно различные).

Термодинамически обратимый процесс понимается как идеальный процесс, проходящий с бесконечно малой скоростью через непрерывный ряд равновесных состояний. Термодинамическое равновесие есть равновесие абсолютного покоя.

В случае же химического равновесия речь идет о динамическом (подвижном) равновесии двух равных по скорости встречных процессов. Таким образом, химически обратимый процесс есть процесс термодинамически необратимый; иначе говоря, «обратимые» химические реакции идут «необратимо» с термодинамической точки зрения.

Для того чтобы уяснить себе физический смысл «свободной энергии» $F_{v,T}$ и «изобарного потенциала» $G_{p,T}$, убыль которых в том или ином изотермическом процессе является мерой химического сродства взаимодействующих веществ, необходимо рассмотреть (хотя бы очень кратко) основные понятия и определения термодинамики, а также ознакомиться с содержанием первого и второго начал термодинамики.

3.1. Закон сохранения энергии. Основные понятия и определения термодинамики

Закон сохранения энергии, установленный на основании многовекового опыта человечества, утверждает, что *«энергия не создается из ничего и не может исчезнуть, превратившись в ничто, а*

лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях», «в изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна».

Энергию системы можно охарактеризовать как способность системы совершать работу; величина энергии равна количеству работы, которую может произвести система.

Различают изолированные, замкнутые (или закрытые) и открытые системы.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией и находится при постоянном объеме (изменение объема всегда связано с выполнением работы* и, следовательно, с обменом энергией).

Замкнутая система не может обмениваться с другими системами веществом, но может получать и отдавать энергию. Например, запаянная трубка, попеременно помещаемая в горячую и холодную среды, будет получать и отдавать энергию, но масса содержимого трубки будет оставаться постоянной.

Открытая система может обмениваться с другими системами как веществом, так и энергией. Например, кипящая в чайнике вода получает энергию от пламени, а при испарении теряет часть своей энергии и массы.

Закон сохранения энергии находит наглядное подтверждение в окружающем нас мире. Например, осуществляемая в гальванических элементах химическая реакция порождает электрическую энергию, которая может быть превращена в энергию механического движения; энергия механического движения может быть превращена в динамомашинах в электрическую энергию, а электрическая энергия может быть использована для осуществления химической реакции разложения вещества (т. е. электролиза).

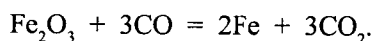
Переходы энергии из одной формы в другую (и от одной части системы к другой), энергетические эффекты, сопровождающие различные химические процессы, а также условия самопроизвольного протекания процессов и пределы их протекания в данных условиях — все это является предметом изучения науки, называемой *химической термодинамикой*. Термодинамика ос-

* Кроме случая, когда внешнее давление $P = 0$.

новывается на трех законах, «началах термодинамики», которые не могут быть выведены и представляют собой умозаключения, обобщающие опыт, накопленный деятельностью человечества.

Применение законов термодинамики позволяет предвидеть те условия, при которых возможно более полное протекание того или иного физико-химического процесса, и избежать постановки опытов по осуществлению процессов, которые в рассматриваемых условиях принципиально невозможны.

В истории химической и металлургической промышленности было немало примеров напрасной траты труда и средств и задержки дальнейшего развития техники вследствие недостаточного знания основных законов термодинамики. Характерным примером может служить история осуществления в XIX столетии процесса восстановления оксида железа оксидом углерода, протекающего в доменной печи:



Поскольку выходящий из реакционной зоны газ содержит еще значительное количество оксида углерода, было сделано предположение, что причиной незаконченности процесса является недостаточная продолжительность контакта между оксидом углерода и рудой; соответственно этому выводу в Англии стали строить значительно более высокие доменные печи. Однако содержание оксида углерода в уходящих газах не уменьшилось. Таким образом, опыт, потребовавший больших затрат, показал, что процесс восстановления оксида железа оксидом углерода не идет до конца. Зная законы химического равновесия, можно было бы значительно быстрее и с меньшими расходами прийти к аналогичному выводу.

Примером успешного применения методов термодинамики химических реакций для решения промышленных задач могут служить термодинамические исследования немецкого химика Габера (1914 г.), который определил условия, необходимые для осуществления синтеза аммиака из азота и водорода, что привело в конечном счете к возможности промышленного получения не только аммиака, но и азотной кислоты, азотных удобрений, взрывчатых веществ и порохов из дешевых и широко доступных исходных материалов.

Свойства системы

Состояние системы характеризуется совокупностью ее свойств. Изменение какого-нибудь свойства означает изменение состояния системы.

Различают так называемые *экстенсивные* свойства, количественно пропорциональные массе (например, вес и объем системы), и *интенсивные* свойства, численно независимые от массы (например, температура, давление, мольный или удельный объем).

В термодинамике рассматриваются главным образом *равновесные* состояния, т. е. такие состояния системы, при которых ряд ее свойств не изменяется самопроизвольно во времени и имеет одинаковое значение во всех точках объема отдельных фаз. Специфическими являются именно интенсивные свойства, так как они, во-первых, не зависят от количества вещества и, во-вторых, одинаковы для всей системы и для любой конечной ее части (при условии, что система находится в состоянии равновесия), поэтому их обычно называют *термодинамическими параметрами состояния*.

Основными параметрами состояния принято считать параметры, поддающиеся непосредственному измерению. К ним относятся температура, давление, плотность, мольный или удельный объем, концентрация. В термодинамике рассматриваются также параметры состояния, являющиеся функцией основных, — это внутренняя энергия, энтальпия (теплосодержание), энтропия, свободная энергия и другие.

Следует подчеркнуть, что термодинамические параметры характеризуют лишь данное состояние системы и ничего не говорят о предшествующих ее состояниях. Поэтому *при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода (процесса), а определяется лишь начальным и конечным ее состояниями*, т. е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. В частности, если система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, вновь в него возвращается, т. е. совершает круговой процесс (цикл), то она в конце процесса приобретает те же свойства, которые имела в исходном состоянии.

Графическое изображение термодинамических процессов

Непосредственным результатом многих термодинамических процессов является изменение объема термодинамической системы. Если происходит увеличение объема системы с преодолением внешних сил, то система совершает работу; для того, чтобы система уменьшила свой объем, необходимо затратить работу, которую совершают внешние силы.

Рассмотрим некоторое количество газа, заключенного в цилиндр 1 с теплонепроницаемыми стенками, но с теплопроводным дном 2, которое, однако, может закрываться заслонкой, также непроницаемой для тепла (рис. 3.1).

Когда газ находится в равновесном состоянии, нагрузка на поршень 3 равна произведению давления газа P на площадь поршня S . При увеличении же нагрузки на поршень газ будет сжиматься, при уменьшении — расширяться.

Так как дно цилиндра может быть сделано как теплопроводным, так и непроницаемым для тепла, то на газ можно оказать три вида воздействия: либо только механическое (с затратой или выигрышем работы), либо только тепловое (с сообщением или отнятием тепла), либо и то и другое одновременно. При этом, если

проводить процесс воздействия очень медленно, постепенно изменяя давление и температуру, то газ будет проходить через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний, каждое из которых изображается точкой в диаграмме P – V . В результате весь процесс изобразится линией, соединяющей начальное состояние C_0 с конечным C . Различным способом осуществления этого процесса (т. е. различными комбинациями и чере-

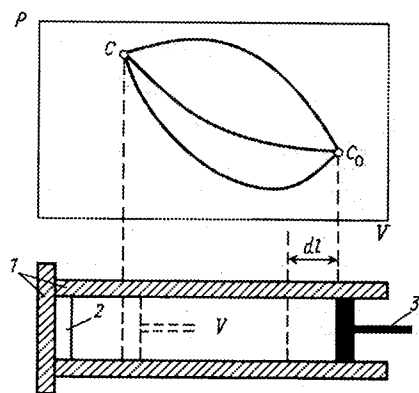


Рис. 3.1. Схема элементарной работы расширения газа

дованиям механических и тепловых воздействий) будут соответствовать различные по форме линии, проведенные между точками C_0 и C .

Элементарная работа δA , производимая газом при расширении, равна произведению силы $P \cdot S$, действующей на поршень, на бесконечно малое перемещение поршня dl . Но так как произведение $S \cdot dl$ представляет собой приращение объема dV , занятого

газом, то элементарная работа равна произведению давления P на приращение объема dV :

$$\delta A = P \cdot dV. \quad (3.1)$$

Поскольку в диаграмме P – V давление P изображается ординатой, а приращение объема dV изображается приращением абсциссы, то, следовательно, элементарная работа, выполненная газом при расширении, изображается площадью бесконечно узкой вертикальной полоски (рис. 3.2).

Вся работа, осуществленная газом при расширении от объема, соответствующего начальному состоянию C_1 , до объема заданного состояния C_2 , аналитически выражается определенным интегралом*:

$$A = \int_1^2 P \cdot dV, \quad (3.2)$$

где P – есть функция V , вид которой зависит от «пути перехода», т. е. от порядка чередования механических и тепловых воздействий. Графически эта работа определяется величиной площади,

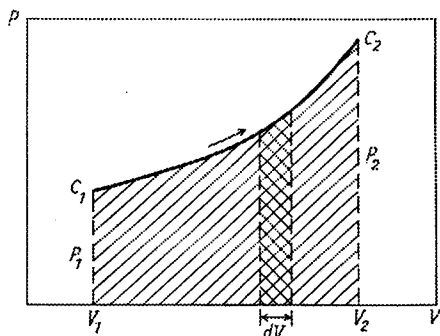


Рис. 3.2. Графическое изображение работы, осуществляемой телом при равновесном расширении

* Знак интеграла \int_1^2 означает операцию суммирования элементарных площадей от объема V_1 до объема V_2 .

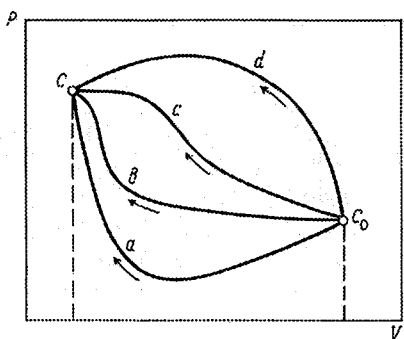


Рис. 3.3. Схема различных путей перехода тела из состояния C_0 в состояние C

ограниченной сверху линией, изображающей путь перехода системы из начального состояния в заданное, с боков — двумя ординатами (P_1 и P_2), а снизу — отрезком оси абсцисс. Эта площадь является величиной алгебраической, так как на линии, изображающей путь перехода, различают два направления: *положительное* — в сторону возрастающих объемов (следовательно, площадь под линией также *положительна*, система расширяется и производит работу) и *отрицательное* — в сторону убывающих объемов (в этом случае площадь под линией также *отрицательна*, работа затрачивается на сжатие системы). На рис. 3.3 наглядно показано, что работа ($-A$), затрачиваемая на осуществление перехода системы из начального состояния C_0 в заданное состояние C , зависит от пути перехода.

Следует отметить, что по аналогии с работой и количество теплоты, которое может быть отдано (или получено) системой, также в большой степени зависит от пути охлаждения (или нагревания), в чем легко можно убедиться с помощью калориметрических измерений*.

Процессы равновесные и неравновесные

Многочисленные наблюдения за явлениями природы показывают, что все естественные процессы обладают определенным направлением. Так, теплота переходит от горячего тела к холодному, но не наоборот; газы и жидкости легко смешиваются, благодаря взаимной диффузии, и не разделяются сами собой; давления газов в двух сообщающихся сосудах выравниваются и т. п. Все это происходит самопроизвольно, т. е. без внешних влияний,

* В дальнейшем будет показано, что только теплота изохорического процесса Q_V и теплота изобарического процесса Q_P не зависят от пути перехода системы из начального в конечное состояние, т. е. являются функциями состояния системы.

причем для каждого из этих процессов существует критерий, определяющий не только направление, но и предел самопроизвольного перехода. Действительно, как показывает опыт, *самопроизвольно могут происходить не какие угодно изменения в системе, а только те, которые идут по направлению к достижению так называемого состояния равновесия*, т. е. такого состояния, которое характеризуется тем, что система, способная обмениваться энергией с окружающей средой, остается как угодно долго неизменной (в термодинамическом смысле*) до тех пор, пока не изменятся внешние условия.

Таким образом, причиной всех изменений в термодинамической системе является стремление прийти к равновесному состоянию (например, выравнивание в системе температуры и давления, смешение газов и жидкостей и т. п.).

Следует отметить, что равновесие в системе обычно устанавливается не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Например, при равновесии в системе, состоящей из жидкости и насыщенного пара, скорость перехода частиц жидкости в газовую фазу равна скорости перехода частиц пара обратно в жидкость.

Процесс называется *равновесным*, если, во-первых, испытывая этот процесс, система проходит через ряд непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний и если, во-вторых, испытывая указанный процесс, система производит наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный непрерывный ряд равновесных состояний.

Отметим два важных свойства равновесных процессов. Во-первых, равновесные (и только равновесные) процессы можно изображать графически. Это связано с тем, что только равновесные процессы описываются уравнениями состояния, т. е. для них можно представить функциональную зависимость между параметрами P , V , T , а всякую функциональную зависимость

* Для равновесного состояния системы необходимо и достаточно, чтобы в системе соблюдались механическое и тепловое равновесия, т. е. чтобы в любой точке системы давление и температура имели одни и те же неизменные значения.

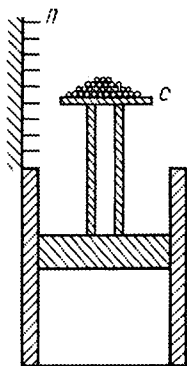


Рис. 3.4. Схема опыта, иллюстрирующего равновесный процесс в газе

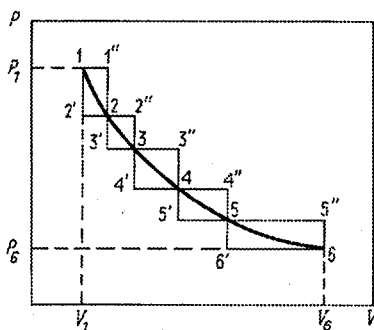


Рис. 3.5. Схематическое изображение обратимого и необратимого процессов

можно изобразить графически*. Во-вторых, равновесные процессы обладают свойствами обратимости.

Обратимыми процессами называют такие процессы, которые могут происходить как в прямом, так и в обратном направлениях, причем в обоих случаях система проходит через одни и те же состояния и ни в окружающей среде, ни в самой системе не возникает никаких остаточных изменений.

Процессы, не удовлетворяющие условиям обратимости, называются **необратимыми**. Как правило, все самопроизвольные процессы — процессы необратимые.

Рассмотрим примеры обратимого и необратимого проведения процесса изотермического расширения идеального газа, т. е. газа, в котором молекулы считаются материальными точками, а силы взаимодействия между ними равны нулю.

Равновесный процесс расширения идеального газа, заключенного в цилиндре (рис. 3.4), можно представить себе следующим образом. В первоначальном положении давление газа в цилиндре

* Для системы же, совершающей необратимый процесс, любая точка превращается в неопределенную область (или совокупность точек), охватывающую некоторый интервал равновесных состояний; эта область тем значительнее, чем дальше состояние системы от равновесия.

ре уравнивается весом песка, насыпанного на столик C , которым снабжен поршень цилиндра. Если перенести со столика C несколько песчинок на соответствующую полку Π , поршень станет легче и под действием давления газа поднимется на уровень с другой полкой. На эту полку можно сбросить еще несколько песчинок, от чего поршень со столиком поднимется к следующей полке и т. д. Если песчинки бесконечно малы и полки расположены бесконечно часто, то можно считать подъем поршня бесконечно медленным и изотермическим, а давление — одинаковым во всем объеме газа и равным внешнему давлению на поршень. Если теперь проводить процесс в обратном направлении, т. е. переносить на столик C с каждой полки по бесконечно малой песчинке, то можно утверждать, что система будет проходить через те же состояния, что и в прямом направлении, при этом никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде не возникает.

Графически этот процесс представлен изотермой 1–6 (рис. 3.5), каждая точка которой соответствует состоянию равновесия, когда внешняя нагрузка равна давлению под поршнем. Работы прямого и обратного процессов, идущих по этой кривой, равны между собой.

Если же с поршня снять значительный груз, то внешнее давление сразу станет меньше давления газа под поршнем, в результате чего произойдет быстрое расширение газа, сопровождающееся понижением его температуры. Кроме того, при быстром движении поршня часть механической энергии вследствие трения расходуется на нагревание окружающей среды. Такое же быстрое сжатие газа до прежнего объема уже не может (в связи с потерей части энергии) вернуть его в первоначальное состояние. В этом случае также непосредственно под поршнем давление будет больше, чем во всем объеме, и равновесие системы нарушится.

Схематически путь необратимого процесса расширения газа можно представить ступенчатой кривой, расположенной ниже равновесной кривой (см. рис. 3.5). Действительно, пусть начальное давление в цилиндре равно P_1 , а объем V_1 . После снятия первого груза конечной величины давление под поршнем пада-

ет до P_2 , затем следует расширение газа до объема V_2 , соответствующего состоянию равновесия при давлении P_2 , следовательно, путь процесса характеризуется ступенчатой кривой 1–2'–2. После снятия второго груза давление газа упадет до P_3 , а затем объем увеличится до V_3 , и вновь установится равновесие, следовательно, путь процесса опишется ступенчатой кривой 2–3'–3. После ряда подобных процессов система окажется, наконец, в состоянии, характеризуемом точкой 6.

Для возвращения системы в исходное состояние 1 нужно последовательно нагружать поршень. После установки первого груза давление газа возрастет до P_5 , затем объем уменьшится до V_5 ; путь процесса опишется ступенчатой кривой 6–5'–5. После ряда подобных процессов система вернется в исходное состояние. Путь всего процесса также представляет собой ступенчатую кривую, но расположенную уже выше равновесной кривой 1–6. Несмотря на то, что система вернулась в исходное состояние, работа обратного процесса оказалась больше работы прямого процесса*, т. е. со стороны внешней среды потребовалось затратить дополнительную работу на возвращение системы в исходное состояние.

Из приведенного выше сравнения обратимых и необратимых процессов, протекающих в одной и той же системе, между одними и теми же начальным и конечным состояниями (см. рис. 3.5), вытекает следующее важное свойство обратимых процессов: *в результате протекания обратимого процесса производится максимальная работа при расширении системы и требуется минимальная работа на ее сжатие**.*

Строго говоря, в природе всякое равновесие временно и относительно; изучаемое в термодинамике равновесие есть абстракция, предельное явление. Говоря о равновесии, мы лишь выдвигаем на первый план ту тенденцию, которая имеет место в природе, но никогда в ней абсолютно не проявляется. Действительно, говоря о равновесии, мы делаем ряд допущений, которые в природе не мо-

* Напомним, что графически работа определяется величиной площади, ограниченной сверху линией, изображающей путь перехода системы из начального состояния в конечное.

** Разумеется, обе эти работы равны по величине и противоположны по знаку.

гут быть вполне осуществлены; так, мы считаем температуру и давление математически постоянными, хотя такого постоянства на практике быть не может; далее, мы рассматриваем систему изолированной, замкнутой, хотя такая абсолютная изоляция в действительности невозможна; наконец, мы изучаем изменения только некоторых свойств системы и не обращаем внимания на ряд других явлений, происходящих в системе (например, при исследовании химического равновесия нас не интересуют ни внутриатомные процессы, ни участие нашей системы в движении Земли).

Однако, несмотря на то что в природе протекают только термодинамически необратимые процессы, термодинамика обычно рассматривает только обратимые (равновесные) процессы, протекающие в идеализированных системах бесконечно медленно. Введение понятия о равновесных процессах является весьма целесообразным, так как только при равновесном процессе термодинамические параметры получают однозначность и становятся возможными термодинамические расчеты, определяющие изменения различных свойств системы в равновесном процессе. Важно и то, что изменения термодинамических функций состояния, найденные для обратимых (равновесных) процессов, будут одинаковыми и для реальных процессов, так как они не зависят от пути процесса. Кроме того, любой реальный процесс можно представить протекающим в условиях, очень близких к условиям течения обратимого процесса, и в пределах ошибок опыта его можно считать обратимым. Сравнение реального процесса с обратимым позволяет установить возможность увеличения его эффективности, а знание положения равновесия при заданных условиях позволяет сделать вывод о принципиальной осуществимости того или иного процесса.

Термодинамическое содержание понятий «теплота» и «работа»

Три величины – энергия, теплота и работа – имеют одинаковую размерность (могут быть измерены в одинаковых единицах), но понятия, которые скрываются за этими величинами, далеко не равнозначны.

Когда мы говорим о *работе*, мы имеем в виду *процесс*; когда мы говорим об *энергии*, мы представляем себе *запас* возможной,

но еще не осуществляющейся работы. *Теплота*, как и работа, тоже обусловлена *процессом*, ибо не может быть и речи о теплоте, когда нет процесса теплопередачи*.

Работа и теплота представляют собой две единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому, а количество работы и количество тепла представляют собой меру энергии, переданной в этих двух различных формах.

Всегда, когда выполняется работа, имеется по меньшей мере два тела: одно, которое развивает силы, совершающие работу, и другое, к которому эти силы приложены. Первое тело, производящее работу, отдает энергию; второе тело, на которое работа направлена, получает энергию. Таким образом, процесс работы есть процесс передачи энергии от одного тела к другому.

Точно так же всегда, когда проявляется теплота, имеется тоже по меньшей мере два тела: одно, которое отдает энергию, и другое, которое ее получает.

Качественное различие понятий «теплота» и «работа» состоит в том, что теплота есть такая форма передачи энергии, которая представляет собой совокупность *микрофизических* процессов (обмен энергии при соударении молекул, излучение квантов света и т. д.); работа же есть *макрофизическая* форма передачи энергии.

С одной стороны, теплота и работа представляют собой *эквивалентные* формы передачи энергии. Всегда, когда происходит превращение тепла в работу (например, в тепловых машинах), каждая превратившаяся в работу калория дает 4,184 джоуля, таким образом, *механический эквивалент 1 калории составляет 4,184 джоуля*. Всегда, когда происходит превращение работы в теплоту, взамен каждого затраченного джоуля работы выделяется 0,239 калорий, таким образом, *тепловой эквивалент 1 джоуля составляет 0,239 кал*.

С другой стороны, теплота и работа являются неравноценными формами передачи энергии, ибо работа может быть непосредственно совершена для пополнения запаса любого вида энергии (напри-

* Представление о «запасе теплоты» сохранилось под влиянием некогда господствовавшей в физике теории теплорода; столь же неудачен и термин «теплоемкость», имеющий те же корни и внушающий представление о «запасе теплоты».

мер, потенциальной энергии тяжести, электрической, магнитной и т. д.); теплота же непосредственно, т. е. без промежуточного преобразования в работу, может быть направлена на пополнение запаса только внутренней энергии тел.

Следует еще раз подчеркнуть, что словом «работа» мы привыкли обозначать и *процесс* работы и *количество* работы, тогда как под словом «теплота» мы привыкли подразумевать только *количество* тепла, а сам *процесс* передачи энергии в форме тепла привыкли именовать словом «теплообмен». Уступая этой привычке, можно сформулировать следующее: *процесс работы и «теплопроцесс» являются двумя единственно возможными формами передачи энергии, а количество работы и количество тепла являются мерами энергии, передаваемой в указанных формах.*

Внутренняя энергия

Ранее (см. гл. 2) уже отмечалось, что запас внутренней энергии тела определяется не только кинетической и потенциальной энергией молекул, но и внутримолекулярной и внутриатомной энергией, зависящей от взаимодействия электронов, молекул и атомов друг с другом и с ядрами атомов. Следует также отметить, что в запас внутренней энергии тела включается также эйнштейновская энергия, определяющаяся массами элементарных частиц, составляющих атом и его ядро (т. е. массами электронов, протонов и нейтронов). Действительно, согласно закону Эйнштейна, $E = mc^2$, где m – масса частиц; c – скорость света (300 000 км/с, или $3 \cdot 10^8$ м/с). Отсюда видно, что доля эйнштейновской энергии колоссально велика, тогда как доля кинетической и потенциальной энергии молекул и атомов составляет лишь ничтожную часть запаса полной внутренней энергии тела. Но, во-первых, в огромном большинстве задач, рассматриваемых в термодинамике, эйнштейновская энергия остается *постоянной*, за исключением тех случаев, когда рассматриваются процессы, связанные с ядерными превращениями (такие процессы в настоящем пособии не рассматриваются). Во-вторых, в термодинамике важны не абсолютные значения полной внутренней энергии тела, а лишь относительные ее *изменения*, происходящие в различных процессах, поэтому эйнштейновская

энергия может рассматриваться как некоторый нулевой уровень энергии, от которого отсчитываются все изменения энергии при анализе тех или иных термодинамических процессов.

При повышении температуры, т. е. при нагреве тела, внутренняя энергия увеличивается в простейшем случае за счет увеличения скорости движения молекул (т. е. за счет возрастания кинетической энергии).

Изменение запаса внутренней энергии при *постоянной температуре* определяется изменением *потенциальной* энергии взаимодействия молекул, как, например, при плавлении, парообразовании, растворении и т. п. Таким образом, запас внутренней энергии зависит не только от числа молекул в теле, но и от изменения условий, в которых находится тело.

В термодинамике (в термостатике) обычно не обращают внимания на внешнюю энергию тела, обусловленную его движением как целого, т. е. предполагаются только такие относительно медленные движения, когда внешней кинетической энергией тела можно пренебречь.

Под *полной энергией системы* понимается сумма кинетической, потенциальной и внутренней энергий:

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U,$$

где $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия всей системы; $E_{\text{пот}}$ – потенциальная энергия всей системы в поле сил тяготения; U – внутренняя энергия.

В свою очередь, внутренняя энергия равна

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}},$$

где $U_{\text{кин}}$ – энергия движения частиц системы; $U_{\text{пот}}$ – энергия взаимодействия частиц системы.

Кинетическая энергия частиц системы состоит из трех слагаемых: кинетической энергии *поступательного* движения частиц, кинетической энергии их *вращательного* движения и кинетической энергии *колебательного* движения частиц:

$$U_{\text{кин}} = U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ}} + U_{\text{колеб}}.$$

В частном случае может быть, что полная энергия тела или системы равна только ее внутренней энергии, т. е. $E = U$. Такой

случай может быть при $E_{\text{кин}} = 0$ и $E_{\text{пот}} = 0$, т. е. когда система находится в покое вне поля сил тяготения. Именно этот случай в основном и рассматривается в термодинамике.

Внутренняя энергия системы является функцией ее состояния

Каждому состоянию системы соответствует один и только один запас внутренней энергии. Но так как состояние системы определяется ее параметрами (температурой T , давлением P и объемом V), то, следовательно, и внутренняя энергия является функцией этих переменных, т. е. $U = f(T, P, V)^*$.

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то, следовательно, изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое.

Пусть, например, система перешла из состояния 1 в состояние 2

(рис. 3.6). Состояние 1 характеризуется параметрами P_1, V_1, T_1 и запасом внутренней энергии системы $U_1 = f(P_1, V_1, T_1)$; состояние 2 характеризуется параметрами P_2, V_2, T_2 и запасом внутренней энергии $U_2 = f(P_2, V_2, T_2)$.

Изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 ($\Delta U = U_2 - U_1$) не зависит от пути процесса перехода ($1 \rightarrow n \rightarrow 2$ или $1 \rightarrow m \rightarrow 2$).

Для круговых процессов (циклов), в которых система, пройдя ряд состояний, возвращается в первоначальное состояние, $\Delta U = 0$.

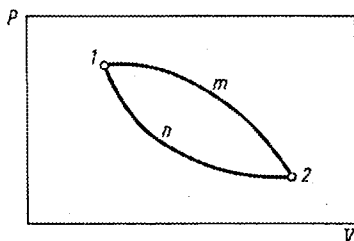


Рис. 3.6. Схема, иллюстрирующая независимость ΔU от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2

* Следует подчеркнуть, что значения параметров P, V и T предполагаются одинаковыми во всех частях объема рассматриваемой системы, т. е. отдельные части системы находятся в равновесии между собой (в противном случае написанное выше уравнение содержало бы зависимость этих параметров от координат и времени).

3.2. Первое начало термодинамики

Содержание первого начала термодинамики

Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения и превращения энергии, приложением этого общего закона к тепловым процессам, т. е. к процессам, сопровождающимся выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Поскольку энергия может быть сообщена телу или системе тел в двух единственно возможных формах – в форме *работы* и *теплоты*, то приращение полной энергии системы* ($\Delta U = U_2 - U_1$) в общем случае должно быть равно сумме затраченной работы ($-A$) и сообщенной системе теплоты (Q).

(Напомним, что в термодинамике принято считать положительной теплоту Q , поглощенную системой, и отрицательной – теплоту, выделенную системой ($-Q$). Работа A , совершаемая системой, считается положительной, а совершаемая внешней средой – отрицательной ($-A$).

Если ΔU имеет знак «минус», внутренняя энергия убывает и, наоборот, если ΔU имеет знак «плюс», – внутренняя энергия возрастает).

Вводя вместо величины затрачиваемой работы ($-A$) обратную ей по знаку величину работы, выполняемой системой (A), приведенное выше утверждение можно сформулировать следующим образом: *теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу, выполняемую системой*, т. е.

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) является аналитическим выражением первого начала термодинамики (в интегральной форме). Понятно, что все величины, входящие в уравнение (3.3), должны быть выражены в одних и тех же единицах энергии (калориях или джоулях).

Первое начало термодинамики иногда формулируют так: *невозможно построить вечный двигатель первого рода, т. е. такую*

* Как уже отмечалось выше, в термодинамике в основном рассматривается тот частный случай, когда система находится в покое вне поля сил тяготения, и, следовательно, ее полная энергия равна только ее внутренней энергии, т. е. $E = U$.

периодически действующую машину, которая бы совершала работу без затраты энергии.

Одним из следствий из первого начала термодинамики является закон эквивалентности теплоты и работы: всякий раз, когда работа превращается в теплоту и только в теплоту, определенному количеству работы соответствует строго определенное количество теплоты и обратно (так, 1 кал соответствует 4,184 Дж, 1 Дж соответствует 0,239 кал).

Применение первого начала термодинамики к простейшим системам

Простейшими системами называют такие системы, у которых химический состав не подвергается изменению (в числе переменных отсутствуют концентрации) и для определения состояния которых достаточно двух переменных. Пусть независимыми переменными являются объем V и температура T ; в этом случае работа A есть работа изменения объема: $A = P \cdot \Delta V$, следовательно, уравнение (3.3) принимает вид

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (3.4)$$

Рассмотрим два частных случая изменения состояния системы: изохорный и изобарный процессы.

1. *Изохорный процесс.* Так как при изохорном процессе $V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$, а следовательно, и $A = 0$, и математическое выражение первого начала термодинамики принимает вид

$$Q_V = \Delta U, \quad (3.5)$$

где Q_V – теплота изохорного процесса (т. е. теплота, поглощенная системой при $V = \text{const}$).

Таким образом, вся теплота изохорного процесса идет на приращение внутренней энергии системы*.

2. *Изобарный процесс.* Так как при изобарном процессе $P = \text{const}$, то работа за счет изменения объема системы равна $A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$. Учитывая уравнение (3.3), получаем сле-

* Ясно, что теплота, выделенная системой, будет равна убыли внутренней энергии системы.

дующее выражение для теплового эффекта процесса, проходящего при постоянном давлении:

$$Q_p = \Delta U + A = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1,$$

откуда

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1),$$

или

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

где $H = U + PV$.

Так как все величины (U , P , V), составляющие H , являются *свойствами* системы, т. е. не зависят от пути процесса (являются функциями состояния системы), то, следовательно, и H также является свойством системы. Отсюда следует, что и теплота изобарного процесса Q_p также является функцией состояния системы.

Таким образом, *теплота изобарного процесса расходуется на приращение энтальпии*:

$$Q_p = \Delta H. \quad (3.6)$$

Как отмечалось ранее (см. гл. 2), энтальпия – одно из важнейших свойств вещества, наряду с такими его свойствами, как объем V , давление P , температура T , внутренняя энергия U ; с изменением каких-либо из этих свойств изменяется и энтальпия*:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V,$$

где $P \cdot \Delta V$ – работа, совершаемая системой (или над системой) при изменении объема системы на величину ΔV при постоянном давлении.

3.3. Второе начало термодинамики

Для всех протекающих в природе процессов, связанных с переходом одного вида энергии в другой, справедливо первое начало термодинамики, но не всякий процесс, удовлетворяющий первому началу термодинамики, осуществим на практике. Напри-

* Символ ΔH выгодно отличается от символа Q , ибо, говоря об *изменении* энтальпии, он наглядно свидетельствует о том, что теплота рождается лишь *процессом*.

мер, с точки зрения первого начала термодинамики, одинаково правдоподобны как процесс перехода тепла от нагретого тела к холодному, так и обратный процесс, т. е. переход тепла от холодного тела к горячему, ибо и в том, и в другом случаях соблюдается закон сохранения и превращения энергии; однако на практике обратный процесс самопроизвольно (т. е. без затраты энергии извне) не идет. Таким образом, первое начало термодинамики позволяет точно найти энергетический баланс тех или иных процессов, но не дает никаких указаний о направлении и возможности протекания самопроизвольно идущих процессов.

Выше уже отмечалось, что самопроизвольно могут происходить не какие угодно изменения в системе, а только те, которые идут по направлению к достижению состояния равновесия. Для определения направления процессов и положения равновесия используется второе начало термодинамики, которое, как и первое начало, является результатом обобщения опыта практической деятельности человечества.

Имеется несколько формулировок второго начала термодинамики. Так, по Томсону, *«различные виды энергии стремятся переходить в теплоту, а теплота, в свою очередь, стремится рассеяться, т. е. распределиться между телами равномерным образом»*. По Клаузиусу, *«теплота самопроизвольно не может переходить от холодного тела к горячему»*.

Если первое начало термодинамики вводит в качестве функции состояния *внутреннюю энергию*, то второе начало термодинамики вводит новую функцию состояния – *энтропию*, которая используется во всех термодинамических расчетах при решении вопроса о возможности протекания и о направлении самопроизвольного процесса. В то время как, согласно первому началу термодинамики, внутренняя энергия изолированной системы остается неизменной, ее энтропия, согласно второму началу термодинамики, при всех самопроизвольных процессах увеличивается, а при наступлении равновесия сохраняет постоянное (и максимальное) значение. (Например, переход теплоты от более нагретого тела к более холодному сопровождается возрастанием энтропии системы; максимального значения энтропия достигает, когда температуры обоих тел сравняются).

Содержание второго начала термодинамики иногда формулируется как *невозможность создания вечного двигателя второго рода*,

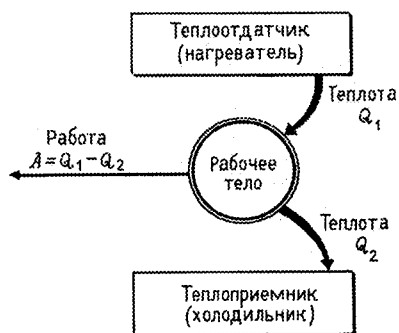


Рис. 3.7. Схема перехода теплоты в работу

т. е. машины, которая периодически превращала бы тепло среды при постоянной температуре в работу*. Действительно, периодически действующее устройство для превращения тепла в работу – тепловая машина – может работать только *при наличии разности температур* (рис. 3.7).

Если, как показано на рис. 3.7, Q_1 – количество тепла, полученного системой (машиной) от нагретого тела (теплоотдатчика), а Q_2 – количество тепла, переданного системой холодному телу (теплоприемнику), то, согласно первому началу термодинамики, механическая работа A , производимая рабочим телом за один цикл, равна

$$A = Q_1 - Q_2.$$

При этом, как показывает опыт, всегда выполняется неравенство $Q_2 > 0$, иначе говоря, невозможно с помощью циклически действующей машины превратить тепло Q_1 , полученное при температуре T_1 , в работу, не передав при этом части тепла Q_2 системе с более низкой температурой T_2 . Именно в таком виде второе начало термодинамики было впервые сформулировано французским инженером Сади Карно**.

Коэффициент полезного действия (КПД) η описанного выше цикла (в случае, если тепловая машина работает без трения и тепловых потерь в окружающую среду) определяется отношением

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}.$$

* Здесь следует подчеркнуть требование *периодичности* действия машины, ибо *однократное* превращение тепла в работу при постоянной температуре вполне осуществимо, например, при изотермическом расширении идеального газа.

** Исторически второе начало термодинамики было сформулировано гораздо раньше первого начала: работа Сади Карно была опубликована в 1824 г., а результаты работы Роберта Майера, впервые вычислившего механический эквивалент тепла, были опубликованы в 1842 г.

Таким образом, согласно второму началу термодинамики, КПД всегда меньше единицы:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1}{Q_1} - \frac{Q_2}{Q_1} = \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) < 1,$$

следовательно, при выполнении цикла *только часть тепла может быть использована для получения работы*.

Мерой непревращаемости тепла в работу является функция состояния, называемая «энтропией» (от греческого слова «*entropes*», что означает «*превращение*») и обозначаемая буквой S . (Понятие энтропии было введено Клаузиусом в 1850 г.).

Абсолютное значение энтропии на основании первого и второго начал термодинамики рассчитать невозможно*, изменение же энтропии во время конечного изотермического обратимого процесса равно отношению теплового эффекта процесса к абсолютной температуре, при которой совершается данный процесс:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (3.7)$$

а для бесконечно малого изменения состояния системы будем иметь

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.8)$$

где dS – элементарное изменение энтропии; δQ – бесконечно малое изменение теплоты.

Таким образом, энтропия определяется уравнением (3.8). Всякая система в любом ее состоянии имеет вполне определенное и единственное значение энтропии S , точно так же, как и определенные и единственные значения давления P , объема V , температуры T , внутренней энергии U , энтальпии H и других свойств.

* Согласно постулату Планка (лежащему в основе третьего начала термодинамики), при абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла или соединения в чистом состоянии равна нулю; в настоящем пособии третье начало термодинамики не рассматривается.

3.4. Физический смысл энтропии

Энтропия – удельная энергия особого рода

В отличие от других физических величин (таких, например, как температура или давление) энтропия как бы не поддается непосредственному восприятию и не может быть непосредственно измерена, поэтому она выглядит абстрактной величиной. Однако физический смысл энтропии отнюдь не столь непостижим, как это принято иногда думать; энтропия является величиной не более таинственной, чем, например, удельная теплоемкость вещества.

Сравнивая выражения для энтропии и удельной теплоемкости

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{и} \quad C = \frac{\delta Q}{dT},$$

легко видеть, что энтропия имеет ту же размерность, что и удельная теплоемкость, а именно – количество теплоты, отнесенное к единице массы и единице температуры [Дж/(моль·К)]. Следовательно, энтропию надо рассматривать как удельную энергию, но *удельную энергию особого рода*.

Действительно, в то время как удельная теплоемкость рабочего тела в данном состоянии имеет вполне определенное значение лишь в том случае, если указан способ передачи теплоты этому телу (например, при постоянном давлении или при постоянном объеме), значение энтропии не зависит от изменения рабочего тела вблизи заданного состояния; во всех приложениях надо рассматривать не значение энтропии в данном состоянии, а разность значений в начальном и заданном состояниях, т. е. $\Delta S = S_2 - S_1$.

Далее, в определение теплоемкости температура входит в дифференциальной форме, поэтому ее можно измерять и в градусах Цельсия, и в кельвинах, – выбор шкалы не повлияет на значение теплоемкости. В определении же энтропии фигурирует *абсолютная* температура, поэтому *энтропия* – это величина энергии, отнесенная к единице массы и единице абсолютной температуры. Так, при плавлении твердого тела энтропия возрастает на величину, определяемую отношением теплоты плавления к температуре плавления, выраженной в кельвинах:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}.$$

Например, удельная теплота плавления меди $\Delta H_{\text{уд}} = 1740,5$ Дж/г, а температура плавления 1083 °С, следовательно, изменение энтропии при плавлении определяем следующим образом:

а) находим мольную теплоту плавления меди, умножая $\Delta H_{\text{уд}}$ на M_{Cu} :

$$\Delta H_{\text{пл}} = 1740,5 \text{ Дж/г} \cdot 63,5 \text{ г/моль} = 110524,5 \text{ Дж/моль};$$

б) находим изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{110524,5 \text{ Дж/моль}}{1356 \text{ К}} = 81,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}^*.$$

Энтропия – мера обесцененности внутренней энергии, мера непревращаемости теплоты в работу

Как отмечалось ранее (см. гл. 2), теплота представляет собой энергию беспорядочного движения микрочастиц (молекул, атомов, электронов и т. п.) при переходе ее от одного тела к другому. Невозможность полного перехода теплоты в другие виды энергии объясняется невозможностью полной перестройки хаотического движения в упорядоченное. Именно эта специфичность теплоты и породила понятие энтропии, которое непосредственно связано с мерой деградации (ухудшения качества) энергии.

Очень важной характеристикой теплоты (с точки зрения ее энергетической ценности) является ее температура: чем выше температура тела, отдающего теплоту, тем большая часть последней способна переходить в энергию упорядоченного движения (например, в механическую или электрическую энергию).

Так, при помощи небольшого сосуда с паром, имеющим высокую температуру T_1 , можно осуществить работу миниатюрной паровой турбины за счет отвода от содержимого сосуда какого-то количества теплоты Q . Однако из большого резервуара с водой, имеющей температуру окружающей среды T_2 , невозмож-

* Краткости ради, размерность энтропии Дж/(моль·К) часто обозначают э.е. (энтропийная единица).

но извлечь никакой работы, хотя от него можно отвести такое же количество теплоты Q . Дело в том, что во втором случае энтропия, равная Q/T_2 , имеет для данных условий максимальное значение, а в первом случае она равна Q/T_1 и еще не достигла максимального значения (как будет показано ниже, чем меньше энтропия, тем больше превратимость теплоты в работу).

Из школьного курса физики известно, что любая тепловая машина (т. е. периодически действующее устройство для превращения теплоты в работу) имеет два источника теплоты (горячий и холодный). Например, в паротурбинной установке часть теплоты Q_1 , сообщаемой рабочему телу (пару), используется в виде работы, а другая часть обесценивается в конденсаторе (холодильнике) и уходит в окружающую среду в виде теплоты Q_2 самого низкого потенциала. (Схема перехода теплоты в работу представлена на рис. 3.7).

Таким образом, работа A , совершенная рабочим веществом при изотермическом процессе, равна $A = Q_1 - Q_2$, а коэффициент полезного действия $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1$, или, учитывая, что между теплотой нагревателя и холодильника и их абсолютной температурой имеет место следующее соотношение $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$, термический КПД равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

откуда

$$\frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad A = Q_1 - T_2 \frac{Q_1}{T_1}.$$

Принимая во внимание то обстоятельство, что переход теплоты к окружающей среде (т. е. в окружающий нас воздух) не меняет ее температуры T_2 (из-за практически бесконечной теплоаккумулирующей способности окружающей среды) и что температура T_2 является минимальной температурой в системе, обозначим ее через T_0 , причем $T_0 = \text{const}$. Тогда последнее уравнение, определяющее работоспособность системы, можно переписать так:

$$Q_1 = A - T_0 \frac{Q_1}{T_1}.$$

Таким образом, можно условно считать, что теплота Q_1 состоит из двух частей разного качества: A – работоспособности, т. е. превратимой части теплоты (больше которой при данных температурных границах невозможно перевести в работу), и $T_0 \frac{Q_1}{T_1}$ – непревратимой (при тех же температурных границах) части теплоты. Роль последней можно в известном смысле сравнить с ролью балласта топлива, который не горит и горению не помогает.

Так как T_0 – постоянная величина, не зависящая от условий протекания тепловых процессов в цикле, то величина непревращаемой части Q_1 зависит от значения дроби Q_1/T_1 , т. е. величины прироста энтропии ΔS . Таким образом, *энтропия является мерой непревращаемости теплоты в работу*. Чем больше величина энтропии, тем менее ценна характеризующая ее теплота, ибо тем меньше возможность превращения этой теплоты в другие виды энергии.

Энергетическая потеря в изолированной системе равна произведению наинизшей абсолютной температуры в системе (т. е. абсолютной температуры окружающей среды) на прирост энтропии системы: $T_0 \cdot \Delta S$.

Посмотрим, как изменяется энтропия изолированной системы, в которой произошел только один процесс: теплота Q перешла от тела 1 к телу 2. Здесь возможны два случая.

1-й случай. Если теплообмен протекает равновесно (т. е. $T_1 = T_2$), то изменение энтропии равно нулю: $\Delta S = Q/T_2 - Q/T_1 = 0$, ибо изменение энтропии тела 2 ($\Delta S_2 = Q/T_2$) равно по величине и обратно по знаку изменению энтропии тела 1 ($\Delta S_1 = -Q/T_1$; знак «-» перед дробью показывает, что тело теряет теплоту, знак «+» показывает, что тело получает теплоту).

2-й случай. Если $T_1 > T_2$, то процесс теплообмена становится необратимым, и энтропия системы возрастает: $\Delta S = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$.

Тот факт, что энтропия изолированной системы при необратимых процессах возрастает, приводит к тому, что в этих условиях возрастает степень обесценивания внутренней энергии данной системы, т. е. уменьшается запас свободной энергии, способной превратиться в полезную работу*.

* Следует отметить, что вместо слов «неполноценность» и «обесцененность» внутренней энергии часто употребляют равнозначные им термины «рассеяние», «деградация», «энтропийность» внутренней энергии.

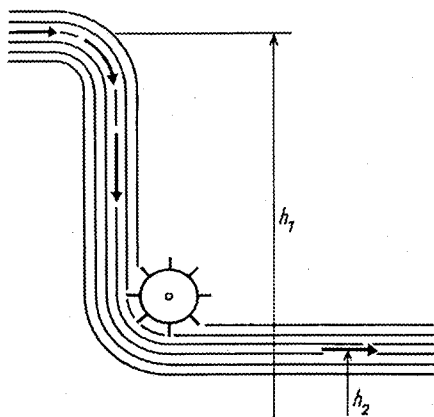


Рис. 3.8. Схема деградации потенциальной энергии падающей воды при работе гидротурбинной установки

верхнем уровне $U_1 = mgh_1$, где g — ускорение силы тяжести. Потенциальная энергия этого же запаса воды на нижнем уровне равна $U_2 = mgh_2$, но она уже практически не может быть использована или превращена в другие виды энергии (мы рассматриваем тот случай, когда уровень реки не меняется).

Таким образом, превратимая часть потенциальной энергии (т. е. работоспособность рассматриваемого запаса воды при его нахождении на верхнем уровне) будет равна

$$A = U_1 - U_2 = mgh_1 - mgh_2,$$

откуда

$$U_1 = A + U_2 = A + mgh_2 \frac{h_1}{h_1} = A + h_2 \frac{U_1}{h_1}.$$

В полученных уравнениях U может играть роль теплоты Q , h — роль абсолютной температуры T , а отношение U/h — роль энтропии*.

При прохождении процессов в изолированной системе внутренняя энергия системы количественно не изменяется, но качественно она

Деградацию теплоты (а следовательно, и роль энтропии) можно пояснить механической аналогией — деградацией энергии падающей воды при работе гидротурбинной установки (рис. 3.8).

Допустим, что запас воды массой m , находившийся вначале на высоте h_1 от центра Земли, падает в русло реки до уровня h_2 , вращая при этом ротор гидравлической турбины и совершая, следовательно, определенную работу.

Потенциальная энергия рассматриваемого запаса воды на

* Конечно, эта аналогия не может полностью имитировать тепловые процессы из-за специфичности теплоты (она лишь показывает, что в некоторых случаях потенциальная энергия может быть также разбита на две части: превратимую и непревратимую).

может изменяться. Согласно второму началу термодинамики, только часть тепла может быть использована для получения работы.

Неполноценность теплоты в сравнении с работой влечет за собой неполноценность внутренней энергии в сравнении с другими видами энергии. В отличие, например, от энергии тяготения запас внутренней энергии обычно нельзя целиком использовать в форме работы: некоторая часть внутренней энергии теряется в форме тепла.

Какая часть внутренней энергии будет отдана непременно в форме тепла, а не работы, — определяется термодинамическим состоянием системы. Так, *если тело находится в тепловом равновесии со средой* (и если отсутствуют тела с более низкой температурой), *то наименьшая часть внутренней энергии, которая непременно будет отдана в форме тепла, а не работы, равна произведению абсолютной температуры этого тела (T) на его энтропию (S)*. Эта величина TS получила название «связанной энергии». Остальная, полноценная часть внутренней энергии ($U - TS$) при тех же условиях может быть отдана в форме работы, поэтому ее называют «свободной энергией» и обозначают буквой F (от немецкого слова *Freie Energie*): $F = U - TS$.

Тот факт, что энтропия изолированной системы при необратимых процессах возрастает, приводит к тому, что в этих условиях возрастает степень обесценивания внутренней энергии данной системы, т. е. уменьшается запас свободной энергии, способной превратиться в полезную работу.

Энтропия – фактор емкости теплоотдачи

Как известно, элементарная работа равновесного расширения системы равна произведению давления системы на приращение объема:

$$\delta A = P \cdot dV.$$

Но в более общем случае система может производить и иные виды работ. Например, для разделения капли жидкости на более мелкие капли должна быть затрачена работа против сил поверхностного натяжения:

$$\delta A = \sigma \cdot dq,$$

где σ — поверхностное натяжение; q — площадь поверхности.

Если мы имеем дело с электрическим проводником, заряженным до потенциала φ , то для увеличения электрического заряда проводника e на величину de надо затратить работу, равную

$$\delta A = \varphi \cdot de,$$

где φ — электрический потенциал; e — количество электричества.

В общем случае элементарная работа равновесного процесса может быть представлена в виде произведения типа

$$\delta A = H \cdot dh,$$

где H — фактор интенсивности работы (например, давление P , поверхностное натяжение σ , электрический потенциал φ и т. п.); h — фактор экстенсивности (или емкости) работы (например, объем V , площадь поверхности q , количество электричества e и т. п.).

Если какой-либо из факторов интенсивности в различных областях системы имеет разные значения, то в системе может начаться самопроизвольный процесс, ведущий к выравниванию значения фактора интенсивности во всех частях системы, и этот процесс будет сопровождаться изменением и факторов емкости. Лишь по окончании выравнивания факторов интенсивности система приходит в равновесие. Например, при составлении общей системы из нескольких частных, в которых давления были различны, происходит выравнивание давлений; точно так же происходят выравнивания поверхностного натяжения, электрических потенциалов, температур и т. п.

Таким образом, *выравнивание факторов интенсивности при сложении систем есть характерная особенность этих факторов.*

Что же касается факторов емкости, то они при сложении систем не выравниваются, а *складываются*. Например, в сложной системе количество электричества или масса всегда равны сумме количеств электричества или масс в частных системах; в других случаях можно так составить суммарную систему, что объем ее будет равняться сумме объемов отдельных систем.

Таким образом, *факторы емкости характеризуются тем, что при сложении систем они складываются или могут складываться.*

Обратимся теперь к энтропии. На основании определения понятия энтропии имеем $\delta Q = T \cdot dS$. Но при постоянной температуре теплота может переходить в эквивалентное количество работы, по-

этому произведение TdS можно рассматривать как произведение фактора интенсивности T на дифференциал фактора емкости dS . Действительно, если температура системы в разных ее областях неодинакова, то происходит самопроизвольное выравнивание температуры во всей системе путем передачи теплоты от одной части системы к другой, при этом меняется и значение энтропии отдельных частей системы. Когда температура выравнивается, наступает равновесие; одновременно перестают изменяться и энтропии всех частей системы, а следовательно, и общая энтропия всей системы. В определенных условиях (в условиях обратимости) энтропия сложной системы является суммой энтропий отдельных систем:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n.$$

Таким образом, *энтропия есть фактор емкости теплоты*.

Поскольку теплота всегда переходит самопроизвольно лишь от тела горячего к телу холодному, то число энтропийных единиц (э.е.), потерянное источником теплоты, всегда меньше числа э.е., полученных приемником теплоты, и энтропия всей системы в целом увеличивается. Например, если тело, находящееся при температуре 1000 К, отдает 2000 Дж теплоты, то оно, следовательно, уменьшает свою энтропию на $2000/1000 = 2$ э.е. Если эту теплоту примет второе тело, находящееся при температуре 500 К, то оно увеличит свою энтропию на $2000/500 = 4$ э.е., и, таким образом, система в целом увеличит свою энтропию на 2 э.е.

Эту зависимость можно наглядно представить графически, если по оси ординат откладывать значения температуры, а по оси абсцисс число э.е.; тогда количество теплоты, полученное системой, выразится площадью $T \cdot \Delta S$ (рис. 3.9). Видно, что если система находится при температуре T_1 и получает количество джоулей Q , прирост ее энтропии равен $(\Delta S)_1$. Если сообщить это же число джоулей Q более холодной системе с температурой T_2 , то энтропия этой системы станет $(\Delta S)_2$, которое больше, чем $(\Delta S)_1$.

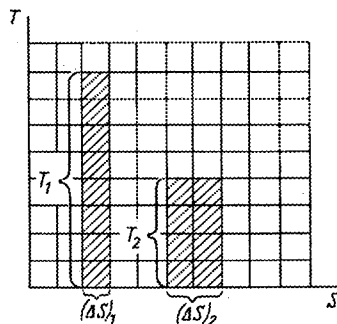


Рис. 3.9. Схема зависимости ΔS системы от значений температур T_1 и T_2

Энтропия – мера вероятности термодинамического состояния тел и систем

В противоположность первому началу, имеющему абсолютное значение, второе начало термодинамики имеет статистическую основу, т. е. применимо только к *макроскопическим* системам, – системам, состоящим из такого числа частиц (молекул, атомов, ионов), чтобы их поведение в целом можно было описывать законами статистики. Второе начало термодинамики неприменимо к отдельной молекуле или небольшому числу молекул по той простой причине, что к отдельной молекуле неприменимо понятие теплоты; понятия «теплота», «температура», «энтропия» имеют смысл только по отношению к достаточно большому числу молекул.

Как известно, теплота – это результат беспорядочного движения молекул; именно в этом беспорядочном движении и заключается причина необратимости тепловых явлений и, следовательно, смысл второго начала термодинамики. Термодинамические процессы протекают таким образом, что система стремится занять наиболее вероятное состояние, которому соответствуют одинаковое давление и одинаковая температура во всем объеме данной системы (т. е. состояние равновесия).

Представим себе помещенный в термостат ящик, разделенный пополам перегородкой с небольшим отверстием. Допустим, что в левое отделение этого ящика помещена одна молекула гелия, а в правое – одна молекула аргона. Находясь в непрерывном тепловом движении, молекулы гелия и аргона будут переходить из одного отделения в другое, причем вероятность того, что всякий раз в каждом отделении будет находиться по одной молекуле, сравнительно велика; точно так же велика и вероятность такого состояния, когда обе молекулы будут одновременно находиться в каком-то одном отделении ящика. Таким образом, можно сделать вывод, что при наличии только двух молекул имеется равная вероятность как взаимного смешения газов, так и самопроизвольного разделения их смеси.

При увеличении числа частиц газа до нескольких молекул разделение их смеси становится менее вероятным, чем образование этой смеси (ибо трудно ожидать такого направления тепловых

движений молекул, чтобы в первом отделении оказались только молекулы аргона, а во втором – только молекулы гелия).

Если же поместить в отделения ящика по одному молю ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) аргона и гелия, то после их смешения вероятность обратного процесса разделения газов, вследствие которого все молекулы аргона собрались бы в одном отделении, а все молекулы гелия – в другом, становится исчезающе малой. Таким образом, *состояние полного смешения газов является наиболее вероятным состоянием.*

Поскольку тепловое движение (т. е. беспорядочное движение атомов и молекул) значительно вероятнее, чем направленное в одну сторону упорядоченное движение всех частиц тела, то работа может легко и нацело переходить в теплоту, в то время как полный переход теплоты в работу невозможен.

Таким образом, *второе начало термодинамики с молекулярно-статистической точки зрения характеризует стремление системы самопроизвольно переходить от менее вероятных состояний к более вероятным.*

Наиболее вероятным является равномерное распределение молекул по всему объему, занятому телом. Если в системе существует неравномерное распределение молекул по объему, то, при устранении внешних воздействий на систему, в ней сами собой возникнут процессы, которые в конце концов приведут систему в наиболее вероятное состояние. С макроскопической точки зрения эти процессы будут заключаться в выравнивании плотности, в выравнивании температуры, в выравнивании давления и т. д.

Для того чтобы описать состояние вещества, можно охарактеризовать его макросостояние с помощью термодинамических параметров – давления, объема и температуры, т. е. с помощью статистических величин, характеризующих средние свойства большого числа молекул. Но можно поступить иначе: охарактеризовать микросостояние этого вещества, задав положение каждой молекулы в пространстве, а также направление и скорость ее движения. Ясно, что одно и то же макросостояние возможно при самых различных микросостояниях; действительно, если поменять местами молекулы или

же произвести подобную замену в отношении их скоростей, то термодинамическое состояние тела от этого не изменится. Для различных термодинамических состояний одного и того же тела число указанных молекулярных перестановок будет, вообще говоря, неодинаково. Число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, называется **термодинамической вероятностью** и обозначается обычно буквой W .

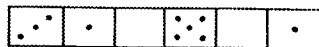
Термодинамическую вероятность состояния вещества не следует смешивать с математической вероятностью, которая равна отношению его термодинамической вероятности к общему числу возможных микросостояний с одинаковой энергией. Математическая вероятность всегда меньше или равна единице, а термодинамическая вероятность является очень большой величиной.

Поскольку состояние каждой молекулы определяется тремя слагающими положения (три осями пространственных координат x, y, z) и тремя слагающими движения (три осями отсчета скорости движения V_x, V_y, V_z), то оно может быть изображено в шестикратном «пространстве», которое называется **фазовым**. Если фазовое пространство разбить на ряд ячеек, то можно все молекулы системы разделить согласно значениям их координат и импульсов по соответствующим ячейкам фазового пространства. Такое распределение позволит найти число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, т. е. термодинамическую вероятность (при этом считается, что характер распределения молекул внутри данной фазовой ячейки не создает нового микросостояния).

Для того чтобы определить термодинамическую вероятность состояния, следует подсчитать число различных комбинаций, с помощью которых можно осуществить данное пространственное распределение молекул. Оно равно общему числу перестановок в системе из имеющегося числа частиц N , т. е. факториалу этого числа N (обозначается $N!$)*. Из этого числа следует исключить перестановки внутри каждой фазовой ячейки, ибо они не дают новых микросостояний (таких перестановок будет $N_i!$, где N_i — число молекул в i -й ячейке). Можно показать, что термодинами-

* Напомним, что **факториалом** называется произведение всех целых чисел от единицы до данного числа N , т. е. $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N = N!$

ческая вероятность состояния определяется отношением



$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \dots}, \quad (3.9)$$

Рис. 3.10. Схематическое изображение фазового распределения

где N_1, N_2, N_3 — числа молекул в каждой фазовой ячейке, а $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$.

Новое макросостояние будет характеризоваться иным расположением молекул в фазовом пространстве.

Найдем, например, термодинамическую вероятность для системы, состоящей из 10 молекул (фазовое распределение молекул представлено на рис. 3.10, на котором квадрат соответствует фазовой ячейке, а каждая точка — молекуле).

В соответствии с формулой (3.9) имеем

$$W = \frac{10!}{3! \cdot 1! \cdot 0! \cdot 5! \cdot 0! \cdot 1!},$$

или, учитывая, что факториал нуля равен единице, находим, что

$$W = \frac{3628800}{(6 \cdot 120)} = 5040.$$

Таким образом, данному макросостоянию соответствует 5040 микросостояний, т. е. данная десятимолекулярная система может быть осуществлена 5040 способами.

Следует отметить, что по мере увеличения равномерности распределения молекул по ячейкам фазового пространства знаменатель в формуле (3.9) будет уменьшаться, а термодинамическая вероятность состояния расти, пока не достигнет максимума при $N_1 = N_2 = N_3 = \dots$. Так, в нашем примере незначительное увеличение равномерности распределения молекул за счет перехода одной молекулы из четвертой ячейки в пятую приведет к возрастанию термодинамической вероятности в пять раз:

$$W = \frac{10!}{3! \cdot 1! \cdot 0! \cdot 4! \cdot 1! \cdot 1!} = \frac{3628800}{(6 \cdot 24)} = 25200.$$

Все вышеизложенное приводит к выводу, что существует связь между энтропией и термодинамической вероятностью. Действи-

тельно, с одной стороны, процессы, протекающие в изолированной системе, сопровождаются ростом энтропии, а с другой – все естественные процессы заключаются в переходе системы из менее вероятного в более вероятное состояние.

Статистическая термодинамика показывает, что энтропия системы может служить характеристикой термодинамической вероятности данного состояния системы, что существует функциональная зависимость $S = f(W)$. Каков же вид этой функциональной зависимости?

Будучи экстенсивной (емкостной) величиной, энтропия обладает свойством аддитивности. Так, энтропия S системы, состоящей из нескольких (например, из трех) частей с энтропиями S_1, S_2, S_3 , равна сумме энтропий:

$$S = S_1 + S_2 + S_3. \quad (3.10)$$

Так как энтропия есть функция вероятности [$S = f(W)$], то уравнение (3.10) можно представить так:

$$f(W) = f(W_1) + f(W_2) + f(W_3). \quad (3.11)$$

Но, согласно теории вероятностей, вероятность одновременного протекания нескольких независимых событий равна произведению вероятности этих событий:

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3.$$

Таким образом, уравнение (3.11) можно представить следующим образом:

$$f(W_1 \cdot W_2 \cdot W_3) = f(W_1) + f(W_2) + f(W_3). \quad (3.12)$$

Отсюда следует, что функция f является логарифмической, так как только логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей. Следовательно,

$$S = k \cdot \ln W. \quad (3.13)$$

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (3.13) является постоянной Больцмана*, т. е. универсальной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле:

* Постоянная k вводится для того, чтобы придать правой части уравнения размерность энтропийной единицы.

$$k = \frac{R}{N_A},$$

где N_A — число Авогадро.

Учитывая, что $R = 8,314$ Дж/(моль·К), а $\ln W = 2,303 \cdot \lg W$, и умножая обе части уравнения (3.13) на N_0 , т. е. относя величину S к одному молю вещества (а не к одной молекуле), получим

$$S = 19,15 \cdot \lg W \text{ [Дж/(моль·К)]}. \quad (3.14)$$

Хотя величины W огромны, значения энтропии, вычисленные логарифмированием W по уравнению (3.14), сравнительно невелики — порядка десятков (реже сотен) з.е.

Энтропия — мера неупорядоченности молекулярного состояния вещества

Рассмотрим какое-либо твердое кристаллическое* вещество, например кристалл NaCl. При данных температуре и давлении ионы Na^+ и Cl^- , расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений.

Ясно, что число мгновенных положений колеблющихся ионов равно числу микросостояний данного вещества, т. е. величине W . Ясно также, что с понижением температуры амплитуда и частота колебаний частиц будут уменьшаться, а следовательно, будет уменьшаться и величина W . Если бы удалось достичь абсолютного нуля температуры ($T = 0$ К), то обнаружилось бы, что ионы как бы «вмерзли» в узлы решетки (ибо при 0 К отсутствует всякое тепловое движение**). Следовательно, при $T = 0$ К значение $W = 1$, а это в соответствии с уравнением (3.14) значит, что $S = 0$ (ибо $\lg 1 = 0$). Если же осуществлять обратный процесс, т. е. повышать температуру, то величина W будет расти, и энтропия системы также будет возрастать.

* Как известно, структура кристаллических веществ характеризуется дальним порядком, в случае же аморфных тел структурные частицы располагаются менее упорядоченно (сохраняется лишь ближний порядок).

** Точнее, при абсолютном нуле молекулы не имеют кинетической энергии поступательного движения и обладают лишь минимальной колебательной энергией (так называемой нулевой энергией).

Рассмотрим, например, процессы плавления льда и кипения воды. Поскольку частицы в жидкости располагаются менее упорядоченно, нежели в кристалле, то вследствие плавления льда происходит увеличение энтропии на величину

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = R \cdot \ln W^* - R \cdot \ln W^k = R \cdot \ln \frac{W^*}{W^k},$$

т. е.

$$\Delta S_{\text{пл}} = (S^* - S^k) > 0;$$

очевидно, что энтропия кристаллизации, наоборот, меньше нуля:

$$\Delta S_{\text{кр}} = (S^k - S^*) < 0,$$

причем $\Delta S_{\text{кр}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ равны по величине, но имеют противоположные знаки.

Например, энтропия серного ангидрида SO_3 в зависимости от его агрегатного состояния имеет следующие значения:

$$S_{\text{SO}_3}^k = 12,5 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{SO}_3}^* = 29,1 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{SO}_3}^r = 61,2 \text{ э.е.}$$

Из этих данных можно рассчитать изменение энтропии при плавлении и кристаллизации SO_3 :

$$\Delta S_{\text{пл}} = 29,1 - 12,5 = 16,6 \text{ э.е.} > 0;$$

$$\Delta S_{\text{кр}} = -\Delta S_{\text{пл}} = -16,6 \text{ э.е.} < 0.$$

При переходе жидкой фазы в газообразную неупорядоченность частиц данного вещества еще более резко возрастает, нежели в случае плавления вещества, и, следовательно, энтропия парообразования значительно больше нуля:

$$\Delta S_{\text{пар}} = (S^r - S^*) > 0;$$

очевидно, что энтропия конденсации, наоборот, меньше нуля:

$$\Delta S_{\text{конд}} = (S^* - S^r) < 0.$$

Например, для процессов парообразования и конденсации изменения энтропии таковы:

$$\Delta S_{\text{пар}} = 61,2 - 29,1 = 32,1 \text{ э.е.} > 0;$$

$$\Delta S_{\text{конд}} = -\Delta S_{\text{пар}} = -32,1 \text{ э.е.} < 0.$$

Так как W^l в значительно большей мере отличается от W^g , чем W^g от W^k , то энтропия парообразования значительно больше энтропии плавления:

$$\Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}}.$$

Действительно, как показано выше, ΔS парообразования SO_3 почти в два раза превышает ΔS плавления SO_3 .

На энтропию оказывает влияние не только температура, но и давление системы; в частности, при повышении давления неупорядоченность частиц вещества уменьшается, а следовательно, уменьшается и энтропия. Например, при $T = 500 \text{ К}$ и $P_1 = 101,3 \text{ кПа}$ энтропия аммиака $S_{\text{NH}_3} = 50 \text{ э.е.}$; с повышением же давления до $P_2 = 303,9 \text{ кПа}$ (при неизменной температуре) энтропия становится равной $S_{\text{NH}_3} = 35,0 \text{ э.е.}$

Вообще, любой процесс, сопровождающийся ростом беспорядка, вызывает рост энтропии и наоборот. Например, энтропия растет не только при нагревании, плавлении, кипении, сублимации, но и при растворении твердого вещества в жидкости, при расширении газа, при увеличении объема системы, при диссоциации и т. п.

Для сопоставления и определения изменения энтропии в различных процессах пользуются значениями *стандартной энтропии* S^0 , взятой при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$ (при этом газы считаются идеальными, а концентрации растворов берут равными единице).

Использование величин S^0 позволяет выявить ряд закономерностей. Так, усложнение состава молекулы приводит к возрастанию энтропии. Например, для атомарного кислорода $S_{\text{O}}^0 = 38,47 \text{ э.е.}$; для молекулярного кислорода $S_{\text{O}_2}^0 = 49,00 \text{ э.е.}$; для озона $S_{\text{O}_3}^0 = 57,08 \text{ э.е.}$ Дело в том, что у атомарного кислорода возможно только поступательное движение, в то время как у молекулярного кислорода и озона имеются еще вращательные и колебательные движения, причем набор этих движений у угловых молекул O_3 больше, чем у линейных молекул O_2 , следовательно,

$$W_{\text{O}_3} > W_{\text{O}_2} > W_{\text{O}} \quad \text{и} \quad S_{\text{O}_3} > S_{\text{O}_2} > S_{\text{O}}.$$

Эту закономерность можно проиллюстрировать и на примере газообразных оксидов серы и азота:

$$S_{\text{NO}}^0 = 50,3 \text{ э.е.} \quad S_{\text{SO}}^0 = 53,0 \text{ э.е.}$$

$$S_{\text{NO}_2}^0 = 57,5 \text{ э.е.} \quad S_{\text{SO}_2}^0 = 59,2 \text{ э.е.}$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 72,7 \text{ э.е.} \quad S_{\text{SO}_3}^0 = 61,2 \text{ э.е.}$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}_5}^0 = 85,0 \text{ э.е.}$$

Эта закономерность справедлива также для жидких и кристаллических веществ. Например, для кристаллических веществ:

Вещество	WCl_2	WCl_4	WCl_5	WCl_6
S^0 , э.е.	31	50	66	75
Вещество	NaClO_2	NaClO_3	NaClO_4	
S^0 , э.е.	26,7	30,2	33,5	

Увеличение молекулярной массы веществ-аналогов также приводит к возрастанию энтропии, в чем можно убедиться на примере кристаллических серы, селена и теллура:

$$S_{\text{S}}^0 = 7,6 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{Se}}^0 = 10,2 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{Te}}^0 = 11,9 \text{ э.е.}$$

Чем тверже элемент (или соединение), тем меньше его энтропия*. Например:

$$(S_{500}^0)_{\text{Bi}} = 17,0 \text{ э.е.}; \quad (S_{500}^0)_{\text{W}} = 11,1 \text{ э.е.};$$

$$(S_{500}^0)_{\text{C (алмаз)}} = 2 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{CBr}_4}^0 = 56 \text{ э.е.}; \quad S_{\text{CB}_4}^0 = 6,47 \text{ э.е.}$$

3.5. Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики. Свободная энергия

Энтропия является критерием равновесия и самопроизвольности только тех процессов, которые идут в *изолированных* системах (т. е. при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$). На практике же чаще всего приходится иметь дело с изохорно-изотермическими процессами (т. е. с

* Нижний индекс при символе энтропии показывает температуру в кельвинах (в том случае, если она не равна 298 K).

процессами, идущими при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$) или (еще чаще) с изобарно-изотермическими процессами (т. е. с процессами, идущими при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Для определения направления процессов, протекающих в этих условиях, пользуются уже не энтропией, а другими функциями состояния, а именно – *свободной энергией при постоянном объеме* $F_{v,T}$ и *свободной энергией при постоянном давлении* $G_{p,T}$. Рассмотрим значения этих функций и характер их изменения в процессах.

Из уравнения (3.7) следует, что $Q = T \cdot \Delta S$; подставив значение Q в уравнение первого начала термодинамики ($Q = \Delta U + A$), получим выражение, объединяющее первое и второе начала термодинамики:

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A,$$

или

$$\Delta U = T \cdot \Delta S - A. \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.15) следует, что внутренняя энергия U состоит из двух частей:

$$U = F + TS,$$

где $F = -A$.

Первой частью является так называемая «свободная» энергия* F , за счет убыли которой система производит работу, а второй частью является так называемая «связанная» энергия TS , которая никогда не переходит в работу.

Как уже отмечалось, работа обратимого процесса всегда больше, чем необратимого. В обратимых процессах работа является максимальной и точно равна убыли свободной энергии системы:

$$A_{\text{max}} = -\Delta F, \quad (3.16)$$

тогда как в необратимых процессах часть свободной энергии рассеивается, т. е. работа необратимого процесса меньше убыли свободной энергии:

$$A < -\Delta F. \quad (3.17)$$

* В литературе применяются термины-синонимы: энергия Гельмгольца (ибо она была введена Гельмгольцем в 1882 г.), а также изохорно-изотермический потенциал или, сокращенно, *изохорный потенциал*.

Свободная энергия и максимальная работа являются критериями, определяющими возможность самопроизвольного течения изохорно-изотермических процессов: при постоянном объеме и постоянной температуре могут самопроизвольно протекать лишь те процессы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии ($\Delta F < 0$) или, что то же, для которых максимальная работа положительна ($A_{\max} > 0$).

Состоянию же равновесия соответствует наименьшее значение свободной энергии ($F = F_{\min}$) и значение максимальной работы, равное нулю ($A_{\max} = 0$).

Действительно, согласно уравнениям (3.16) и (3.17), $\Delta F \leq -A$, но при изохорном процессе $\Delta V = 0$, и, следовательно, $A = P \cdot \Delta V = 0$, откуда $\Delta F \leq 0$, т. е. *при самопроизвольных процессах, протекающих при постоянном объеме и постоянной температуре, свободная энергия F убывает; при равновесии же свободная энергия F постоянна (и минимальна).*

На практике чаще всего приходится иметь дело с изобарно-изотермическими процессами. Найдем функцию состояния, которая является критерием при оценке возможности осуществления процессов, идущих при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Так как работа $A = P \cdot \Delta V$, то при постоянной температуре выражения (3.16) и (3.17) примут вид: $P \cdot \Delta V \leq -\Delta F$ и $\Delta F + P \cdot \Delta V \leq 0$.

Далее, поскольку в нашем случае давление P постоянно, то его величину можно ввести под знак Δ (см. сноску*):

$$\Delta F + \Delta(PV) \leq 0,$$

откуда

$$\Delta(F + PV) \leq 0.$$

Функцию $(F + PV)$ обозначают буквой G и называют *свободной энергией при постоянном давлении*. В литературе применяются термины-синонимы: свободная энтальпия, изобарно-изотермический или, сокращенно, *изобарный потенциал*.

* Примененные нами математические операции несколько упрощены; при более строгом их использовании необходимо брать не конечные значения свободной энергии и объема (ΔF , ΔV), а их элементарные, бесконечно малые значения (dF , dV), что позволяет применить одно из правил дифференцирования: дифференциал суммы бесконечно малых величин равен сумме дифференциалов этих величин, т. е. $d(F + PV) = dF + d(PV)$.

По международному соглашению 1961 г. изобарный потенциал назван «свободной энергией Гиббса» (в честь американского физико-химика Дж. В. Гиббса), поэтому в дальнейшем будет использоваться термин «энергия Гиббса».

Итак,

$$G = F + PV, \quad (3.18)$$

или для конечного процесса

$$\Delta G = \Delta F + P \cdot \Delta V. \quad (3.19)$$

Учитывая, что $F = U - TS$ и что $U + PV = H$, уравнение (3.18) можно переписать следующим образом:

$$G = U - TS + PV = U + PV - TS,$$

т. е.

$$G = H - TS, \quad (3.20)$$

или для конечного процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (3.21)$$

Уравнения (3.20) и (3.21) называются *уравнениями Гиббса*. Из этих уравнений следует, что энергия Гиббса является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

Таким образом, для изобарно-изотермических процессов

$$\Delta G \leq 0, \quad (3.22)$$

т. е. *при самопроизвольных процессах, протекающих при постоянном давлении и постоянной температуре, энергия Гиббса G убывает; при равновесии же энергия Гиббса G имеет постоянное (и минимальное) значение.*

Итак, выше рассмотрены три функции, которые могут быть критериями при оценке возможности течения различных процессов. Характер изменения этих функций в различного рода процессах приводится в таблице.

Если в качестве критерия осуществимости изохорно-изотермического процесса используют понятие *максимальной работы* A_{\max} , то для оценки возможности изобарно-изотермического процесса рассматривают величину *максимальной полезной работы* A'_{\max} .

Изменение термодинамических функций в различных процессах

Изменение функции	Постоянные параметры, характеризующие условия существования системы	Условие равновесия	Условие самопроизвольного течения процесса	Условие невозможности процесса
ΔS	$U = \text{const}, V = \text{const}$	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
ΔF	$V = \text{const}, T = \text{const}$	$\Delta F = 0$	$\Delta F < 0$	$\Delta F > 0$
ΔG	$P = \text{const}, T = \text{const}$	$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$

Максимальная полезная работа A'_{max} равна максимальной работе A_{max} за вычетом работы против внешнего давления:

$$A'_{\text{max}} = A_{\text{max}} - P \cdot \Delta V.$$

Поскольку $A_{\text{max}} = -\Delta F$ [см. уравнение (3.16)], а $P \cdot \Delta V = \Delta G - \Delta F$ [из уравнения (3.19)], то

$$A'_{\text{max}} = -\Delta F - \Delta G + \Delta F,$$

или

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G, \quad (3.23)$$

т. е. *максимальная полезная работа равна убыли энергии Гиббса G*.

Понятно, что максимальная полезная работа обратимого изобарно-изотермического процесса равна нулю, а максимальная полезная работа самопроизвольного (необратимого) процесса больше нуля. (Это следует из того, что, согласно уравнению (3.22), $\Delta G \leq 0$, а $A'_{\text{max}} = -\Delta G$).

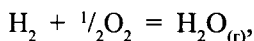
Для того чтобы можно было сравнивать значения энергии Гиббса различных веществ, пользуются стандартными условиями.

Значения изменений энергии Гиббса для реакций образования одного моля какого-либо химического соединения из простых веществ при температуре 25 °С и при условии, что расходуемые вещества и получаемые соединения находятся при давлении в 101,3 кПа каждое (ΔG^0), называются *стандартными энергиями Гиббса**. (При этом предполагается, что концентрации каждого вещества равны единице, а твердые и жидкие

* Как и в случае стандартных значений энтальпии ΔH^0 и энтропии S^0 , краткости ради, будет использоваться символ ΔG^0 вместо символа ΔG_{298}^0 .

вещества находятся в модификациях, устойчивых в указанных условиях). Стандартные энергии Гиббса простых веществ принимаются равными нулю.

Например, значение стандартной энергии Гиббса для водяного пара $(\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0)^r = -228,6$ кДж/моль; это означает, что в результате реакции



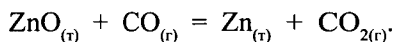
идущей при 25 °С, и при условии, что парциальные давления P_{H_2} , P_{O_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ равны каждое 101,3 кПа, уменьшение энергии Гиббса составило бы 228,6 кДж. Знак «минус» свидетельствует о том, что образование водяного пара идет при этих условиях самопроизвольно.

При определении ΔG^0 для какой-нибудь реакции в Приложении 1 находят значения ΔG^0 для каждого вещества, участвующего в реакции, а затем из суммы ΔG^0 веществ, стоящих в правой части уравнения реакции, вычитают сумму ΔG^0 веществ, стоящих в левой части уравнения, т. е.

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta G_{\text{кон}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх}}^0 \quad (3.24)$$

(при этом учитываются стехиометрические коэффициенты реакции).

Определим, например, изменение стандартной энергии Гиббса для реакции



Из Приложения 1 находим

$$\Delta G_{\text{ZnO}}^0 = -320,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{CO}}^0 = -137,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2}^0 = -394,4 \text{ кДж/моль}.$$

В соответствии с уравнением (3.24) имеем

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -394,4 + 320,7 + 137,1 = 63,4 \text{ кДж}.$$

Таким образом, данная реакция сопровождается возрастанием стандартной энергии Гиббса, следовательно, в стандартных

условиях она самопроизвольно может идти только в обратном направлении.

Определить изменение стандартной энергии Гиббса можно и другим путем, а именно, используя табличные данные для стандартных энтальпий образования (ΔH^0) и стандартных энтропий (S^0) веществ, участвующих в данной реакции, т. е. используя уравнение Гиббса.

На основании данных Приложения 1 вначале рассчитывают тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta H_{\text{кон}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0$$

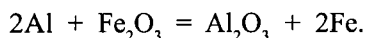
и изменение энтропии

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum S_{\text{кон}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0,$$

а затем уже находят изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{р-ции}}^0 - 298 \cdot \Delta S_{\text{р-ции}}^0.$$

Вычислим, например, изменение стандартной энергии Гиббса для реакции



Из таблиц, приведенных в Приложении 1, находим

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1676 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 50,92 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -822,2 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 87,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 27,15 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \quad S_{\text{Al}}^0 = 28,35 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Рассчитываем $\Delta H_{\text{р-ции}}^0$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}^0$:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -853 \text{ кДж};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ции}}^0 &= S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 2S_{\text{Fe}}^0 - S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 2S_{\text{Al}}^0 = \\ &= -38,88 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = -38,88 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -853 - 298 \cdot (-0,03888) = -841,4 \text{ кДж},$$

т. е. реакция сопровождается уменьшением энергии Гиббса, следовательно, в стандартных условиях она может идти самопроизвольно.

3.6. Убыль энергии Гиббса – мера химического сродства

В результате осуществления самопроизвольных процессов может быть получена работа. Так, при переходе газа из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением производится работа расширения газа; при соединении проводником двух тел, имеющих электрические заряды, производится работа по перемещению электрического заряда от тела с большим потенциалом к телу с меньшим потенциалом; опускание груза с более высокого уровня на более низкий также сопровождается производством работы, связанной с понижением гравитационного потенциала этого груза.

В результате протекания самопроизвольных процессов происходит понижение энергетического уровня системы. Запас свободной энергии системы (та часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу) в начальном ее состоянии больше, чем в конечном (камень падает сверху вниз, т. е. с более высокого энергетического уровня на более низкий, газ перетекает из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим, электричество переходит от тела с большим потенциалом к телу, потенциал которого ниже, и т. д.). Чем ниже энергетический уровень системы, тем более устойчивым является ее состояние.

В конце XIX в. Вант-Гофф и Гельмгольц установили, что мерой химического сродства (т. е. способности данных веществ к химическому взаимодействию друг с другом) служит та максимальная полезная работа, которая может быть получена за счет данного химического процесса.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия.

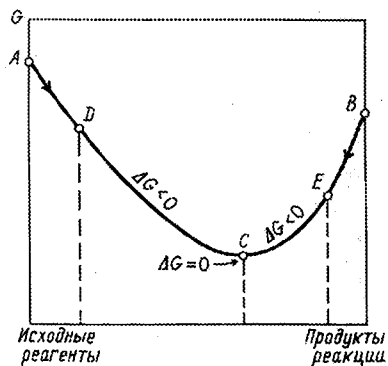


Рис. 3.11. Схема изменения энергии Гиббса по мере протекания процесса

Чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем больше химическое сродство реагентов, т. е. тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль энергии Гиббса. (Подобно тому, как тело, находящееся в поле тяготения, при самопроизвольном передвижении сверху вниз понижает свой потенциал, так и в случае химической реакции, которая также имеет свой потенциал,

при самопроизвольно протекающем процессе наблюдается убыль потенциала). Если же в системе наступило химическое равновесие, то энергия Гиббса не изменяется, т. е. $\Delta G = 0$.

Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса ($-\Delta G$). Чем меньше величина ΔG , тем дальше система от состояния равновесия и тем более она реакционноспособна.

На рис. 3.11 энергия Гиббса исходных веществ схематически обозначена точкой A, продуктов реакции – точкой B, а равновесной смеси – точкой C. Ясно видно, что взаимодействие исходных веществ и взаимодействие продуктов реакции (а также реакция в любой смеси D или E, отличающейся по составу от равновесной) сопровождается убылью энергии Гиббса, и что положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начат процесс.

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то для получения минимальной величины ΔG необходимо, чтобы

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0,$$

т. е. процесс должен сопровождаться уменьшением энтальпии и возрастанием энтропии. При равновесии же $\Delta G = 0$, откуда $\Delta H = T\Delta S$.

Таким образом, направление процесса определяется тем, какой фактор преобладает – энтальпийный (ΔH) или энтропийный ($T\Delta S$). Так, экзотермическая реакция ($\Delta H < 0$), сопровождающаяся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), вероятна при любых температурах.

Эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), сопровождающаяся уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), невозможна ни при каких температурах.

Для экзотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$), и для эндотермических реакций, сопровождающихся увеличением энтропии ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$), знак ΔG зависит от соотношения величин энтальпийного и энтропийного членов уравнения (3.21):

реакция возможна при $(\Delta H - T\Delta S) < 0$, т. е. при $\Delta H < T\Delta S$,

реакция невозможна при $(\Delta H - T\Delta S) > 0$, т. е. при $\Delta H > T\Delta S$.

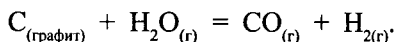
Для процессов, протекающих при низких температурах, изменение энтропии ΔS незначительно и энтропийным фактором ($T\Delta S$) можно пренебречь; в этом случае направление процесса определяется непосредственно его тепловым эффектом ΔH : чем больше выделится тепла при реакции, тем «охотнее» вещества вступят в эту реакцию, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс.

Например, экзотермический тепловой эффект взаимодействия натрия с галогенами закономерно уменьшается с увеличением порядкового номера галогенов, что свидетельствует об уменьшении химического сродства галогенов к натрию, а значительное выделение тепла в этих реакциях ($\Delta H^0 \ll 0$) свидетельствует о большой устойчивости галогенидов натрия относительно простых веществ:

Реакция	ΔH^0 , кДж/моль
$\text{Na}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{F}_{2(г)} = \text{NaF}_{(т)}$	-543,3
$\text{Na}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(г)} = \text{NaCl}_{(т)}$	-384,0
$\text{Na}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{Br}_{2(ж)} = \text{NaBr}_{(т)}$	-349,3
$\text{Na}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{I}_{2(т)} = \text{NaI}_{(т)}$	-284,6

Подобные факты в свое время (еще до формирования термодинамики как научной дисциплины) послужили основанием для предположения, что *мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (принцип Бертло)*.

Однако, чем выше температура, тем чаще встречаются самопроизвольные процессы, которые, вопреки принципу Бергто, сопровождаются поглощением (а не выделением) тепла. Рассмотрим в качестве примера реакцию образования водяного газа:



Табличные значения величин ΔH^0 и S^0 (Приложение 1) для реагирующих веществ таковы:

	C	H ₂ O	CO	H ₂
ΔH^0 , кДж/моль	0	-241,82	-110,52	0
S^0 , Дж/(моль·К)	5,74	188,72	197,54	130,52

Рассчитаем величины изменения энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{CO}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -110,5 + 241,8 = 131 \text{ кДж.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ции}}^0 &= (S_{\text{CO}}^0 + S_{\text{H}_2}^0) - (S_{\text{C}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}}^0) = (197,5 + 130,5) - (5,7 + 188,7) = \\ &= 133,6 \text{ Дж/(моль·К)} = 0,134 \text{ кДж/(моль·К)}. \end{aligned}$$

Рассчитаем величину $\Delta G_{\text{р-ции}}^0$ при 25 °С (298 К):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S = 131 - 298 \cdot 0,134 = 91,1 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при 25 °С процесс образования водяного газа самопроизвольно протекать не может, так как $\Delta G^0 \gg 0$.

Рассчитаем теперь величину $\Delta G_{\text{р-ции}}^0$ при 1000 °С (1273 К):

$$\Delta G_{1000}^0 = 131 - 1273 \cdot 0,134 = - 39,6 \text{ кДж,}$$

следовательно, при высокой температуре эндотермическая реакция между углеродом и водяным паром становится самопроизвольной.

Таким образом, принцип Бергто соблюдается только для процессов, протекающих при достаточно низких температурах; при высоких же температурах энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S$) может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH могут отличаться не только по величине, но и по знаку.

Как уже отмечалось ранее, изменение величины ΔS определяется не только температурой; любой процесс, сопровождающийся ростом или уменьшением беспорядка, вызывает рост или уменьшение энтропии.

Масштаб величины ΔS в том или ином процессе можно приблизительно оценить по знаку и величине изменения объема ΔV в этом процессе. В свою очередь, величину ΔV легко определить по знаку изменения числа молей газообразных реагентов $(\Delta n)_{\text{газ}}$, так как объемом не газообразных реагентов при этом можно пренебречь. Действительно, объем одного моля газа примерно в 1000 раз превышает объем одного моля твердого или жидкого вещества (при высоких же температурах объемы твердых и жидких тел возрастают незначительно, а газообразных — очень сильно). Поэтому при реакциях в конденсированных системах (т. е. в системах, не содержащих газообразных реагентов), а также в тех случаях, когда $(\Delta n)_{\text{газ}} = 0$, можно считать, что $\Delta S \approx 0$. Например, изменения энтропии в реакциях

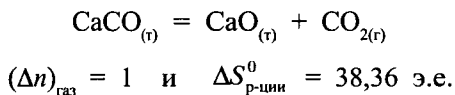


протекающих соответственно при температурах 1500 К и 1000 К, представляют собой близкие к нулю величины:

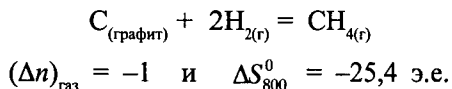
$$\Delta S_{1500}^0 = -0,9 \text{ э.е.} \quad \text{и} \quad \Delta S_{1000}^0 = -0,3 \text{ э.е.}$$

Иначе обстоит дело с процессом растворения твердых (и жидких) веществ в жидкостях. Хотя в этом процессе $\Delta V \approx 0$ (поскольку суммарный объем растворяемого вещества и растворителя почти не отличается от объема раствора), однако в нем $\Delta S > 0$, ибо молекулы растворенного вещества распределяются уже в объеме, который в десятки и сотни раз превышает объем взятого для растворения вещества.

Если исходные вещества не газообразны, а продукты процесса содержат газы (примером могут служить реакции диссоциации различных твердых веществ), то $\Delta V > 0$ и, следовательно, $\Delta S > 0$. Например, для процесса диссоциации карбоната кальция

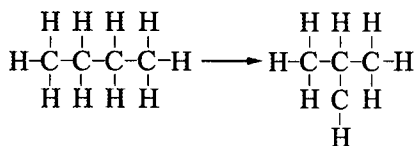


Наоборот, если $V < 0$, то, как правило, и $\Delta S < 0$; например, для процесса образования метана



Следует, однако, иметь в виду, что изменение энтропии определяется величиной изменения объема ΔV только для тех процессов, в которых *исходные и конечные вещества близки по структуре* (и, следовательно, не сказывается чувствительность энтропии к особенностям строения молекул).

Примером различия в структуре исходных и конечных веществ может служить процесс изомеризации бутана в изобутан:



Хотя в этом процессе $\Delta V \approx 0$, однако $\Delta S \neq 0$, а именно, $\Delta S < 0$, ибо изобутан – более симметричная молекула, чем нормальный бутан (т. е. этот процесс сопровождается возрастанием «упорядочения» и, следовательно, уменьшением энтропии).

Итак, критерием осуществимости или неосуществимости того или иного процесса является величина изменения энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$, определенная при тех же значениях P и T , при которых рассматривается данный процесс (если $\Delta G_{P,T} < 0$, процесс осуществим; если $\Delta G_{P,T} > 0$, процесс невозможен и, наконец, при $\Delta G_{P,T} = 0$ система находится в равновесии). Однако в некоторых случаях для оценки принципиальной осуществимости того или иного процесса могут быть использованы и значения убыли стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 . А именно, если ΔG_{298}^0 значительно меньше нуля ($\Delta G_{298}^0 \ll 0$), то процесс осуществим в любых (а не только в стандартных) условиях; если же $\Delta G_{298}^0 \gg 0$, то процесс принципиально неосуществим. Как показывает опыт, в подавляющем большинстве случаев «порогом» реакционной способности ориентировочно может служить значение $|\Delta G_{298}^0| \approx 40 \text{ кДж/моль}$, т. е. если $\Delta G_{298}^0 < -40 \text{ кДж/моль}$, то про-

цесс принципиально осуществим, если же $\Delta G_{298}^0 > 40$ кДж/моль, то процесс неосуществим не только в стандартных, но и в любых реальных условиях.

Сопоставляя значения энергии Гиббса образования тех или иных соединений, легко сделать вывод о реакционной способности элементов, составляющих данное соединение. Так, из представленных ниже значений ΔG_{298}^0 видно, что при взаимодействии с водородом галогены проявляют большую химическую активность, чем халькогены, причем активность халькогенов уменьшается от кислорода к теллуру, а галогенов – от фтора к иоду; об уменьшении активности галогенов в ряду F–I свидетельствуют и значения ΔG_{298}^0 для газообразных тетрагалогенидов углерода:

Вещество	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	–228,6	–33,8	71,1	138,5
Вещество	HF	HCl	HBr	HI
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	–272,8	–94,8	–51,2	1,78
Вещество	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	CI ₄
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	–887,9	–60,6	66,9	260,9

Большие положительные значения ΔG_{298}^0 для H₂Te и CI₄ свидетельствуют о том, что эти соединения нельзя получить синтезом (и что они, будучи получены косвенным путем, удерживаются от распада благодаря кинетическим препятствиям).

Как известно, изменение активности щелочных металлов может быть прослежено по силе образуемых ими гидроксидов; так, от Li к Cs активность возрастает, возрастает и сила соответствующих оснований. Рассмотрим, как изменяется величина ΔG_{298}^0 для реакций образования этих гидроксидов:

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{LiOH}$	–33,5
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}$	–75,3
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{KOH}$	–92,1
$\frac{1}{2}\text{Rb}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{RbOH}$	–96,2
$\frac{1}{2}\text{Cs}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{CsOH}$	≈ –96,2

Таким образом, действительно, с увеличением активности гидроксида величина энергии Гиббса соответствующей реакции уменьшается.

Закономерное возрастание величины ΔG_{298}^0 для нижеследующих реакций показывает, что основные свойства соответствующих гидроксидов ослабевают, и что оксид алюминия в воде не растворяется:

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$	-147,7
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$	-27,2
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3$	163,2

Возрастание величины ΔG_{298}^0 для реакций окисления гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) в соответствующие гидроксиды трехвалентных металлов свидетельствует о том, что наиболее легко окисляется гидроксид железа (II) и наиболее трудно – гидроксид никеля (II):

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$	-92,1
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3$	-20,1
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_3$	20,1

Сопоставим окислительно-восстановительные свойства галогеноводородов. Известно, что HF и HCl можно получить реакцией обмена (действием серной кислоты на соответствующую соль), а HBr и HI – нельзя, ибо они, будучи энергичными восстановителями, тут же вступают во взаимодействие с H_2SO_4 , окисляясь до Br_2 и I_2 . Действительно, как показано ниже, реакции взаимодействия HF и HCl с H_2SO_4 принципиально невозможны, так как для этих реакций $\Delta G_{298}^0 \gg 40$ кДж/моль, в то время как для остальных двух реакций $\Delta G_{298}^0 \ll -40$ кДж/моль.

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$2\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{F}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	460,2
$2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	108,8
$2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-83,7
$8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-301,3

Сопоставление значений ΔG_{298}^0 для нижеприведенных реакций диспропорционирования приводит к выводу, что для золота характерным является трехвалентное состояние, для таллия – одновалентное, у олова тенденция к четырехвалентному и двухвалентному состояниям выражена примерно одинаково; для германия характерна степень окисления +IV, а для свинца +II (иными словами, Ge (II) – сильный восстановитель, а Ge (IV) – энергичный окислитель):

Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$2\text{Au} + \text{AuCl}_3 = 3\text{AuCl}$	12,6
$\text{Hg} + \text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	33,5
$3\text{Tl} + \text{TlCl}_3 = 3\text{TlCl}$	-259,5
$\text{Pb} + \text{PbCl}_4 = 2\text{PbCl}_2$	-292,9
$\text{Ge} + \text{GeO}_2 = 2\text{GeO}$	40,6
$\text{Sn} + \text{SnO}_2 = 2\text{SnO}$	6,3
$\text{Pb} + \text{PbO}_2 = 2\text{PbO}$	-157,7

Подводя итог вышеизложенному, следует еще раз подчеркнуть, что самопроизвольно происходят лишь такие взаимодействия между веществами, в результате которых уменьшается энергия Гиббса системы (т. е. конечные вещества находятся на более низком энергетическом уровне, чем исходные).

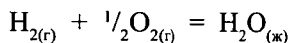
Конечно, вполне возможно протекание и таких процессов, при которых энергетический уровень системы повышается, однако самопроизвольно эти процессы идти не могут, для их осуществления необходимо затратить энергию. Например, можно осуществить передачу теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой, можно перевести газ из сосуда с более низким давлением в сосуд с более высоким давлением, можно разложить воду на водород и кислород, – для осуществления этих процессов необходимо только затратить работу извне.

Для того чтобы выявить возможность протекания данной реакции при стандартных условиях, необходимо рассчитать соответствующее этой реакции изменение энергии Гиббса: если окажется, что $\Delta G^0 < 0$, значит, реакция может идти самопроизвольно;

если $\Delta G^0 > 0$, то процесс самопроизвольно протекать не может, для его осуществления требуется затрата энергии; если же $\Delta G^0 = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия*.

Однако следует иметь в виду, что термодинамический расчет позволяет сделать вывод лишь о *принципиальной* возможности или невозможности того или иного процесса, но он не позволяет однозначно ответить на вопрос о том, будет ли в действительности протекать данный процесс с практически измеримой скоростью. Иногда оказывается, что интересующая нас реакция, для которой $\Delta G^0 \ll 0$, в силу тех или иных «кинетических торможений» практически не осуществляется; как говорят, данная система находится в состоянии «кажущегося равновесия».

Например, значение изменения энергии Гиббса $\Delta G^0 = -237,2$ кДж для системы



показывает, что если смешать водород и кислород при комнатных условиях, то должен идти процесс образования воды. Однако в действительности скорость течения этого процесса настолько мала, что мы практически не обнаруживаем даже образования «следов» воды.

Дело в том, что процессу образования молекул воды должно предшествовать какое-то «расшатывание» молекул H_2 и O_2 , т. е. эти молекулы должны стать активными, для чего необходимо затратить энергию извне (см. гл. 4).

Следует также иметь в виду, что термин «термодинамика» сохранился исторически и находится в противоречии с основным содержанием этой науки, внушая представление о *неравновесных* состояниях. В самом деле, слово «термодинамика» в переводе с греческого означает «движение теплоты», однако *ни один из законов термодинамики ничего не говорит о скорости тех или иных процессов; термодинамика лишь сопоставляет различные состояния систем и выясняет возможность самопроизвольного перехода из одного состояния в другое.*

Термодинамика описывает большой круг явлений, наблюдаемых в природе и технике, однако она не вскрывает их механиз-

* Как уже отмечалось выше, если $\Delta G^0 \ll 0$, то процесс осуществим в любых условиях, если же $\Delta G^0 \gg 0$, то процесс неосуществим не только в стандартных, но и в любых реальных условиях.

ма, не отвечает на вопрос, *почему* данные процессы происходят именно таким образом; она только отвечает на вопрос, *как* протекает данный процесс. Ответ на вопрос *о причине* происходящих явлений дает молекулярно-кинетическая теория, рассмотрение которой выходит за рамки настоящего пособия, является предметом особого разговора.

Задания к главе 3*

3.1. Используя табличные значения S_{298}^0 , определите, какой из четырех металлов – висмут, свинец, цезий, титан – характеризуется наименьшей твердостью?

Решение. Стандартная энтропия кристаллических тел тем значительнее, чем они мягче. Наименьшей энтропией из всех элементарных веществ обладает алмаз [$S_{298}^0 = 2,37$ Дж/(моль·К)], так как это самое твердое вещество.

Из рассматриваемых металлов наиболее твердым является титан, а наиболее мягким – цезий, что подтверждается соответствующими значениями S_{298}^0 :

	Ti	Bi	Pb	Cs
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	30,6	56,9	64,8	84,4

3.2. При обычных условиях молекула серы состоит из восьми атомов, а в парообразном состоянии молекулы серы в зависимости от температуры могут состоять из шести, четырех, двух и одного атома. Какой состав молекулы соответствует наибольшему значению стандартной энтропии?

Решение. При данном агрегатном состоянии вещества величина S_{298}^0 тем значительнее, чем больше атомов содержится в молекуле, так как усложнение состава означает «обогащение» движений молекул (рост числа поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы). Таким образом, наибольшей величиной S_{298}^0

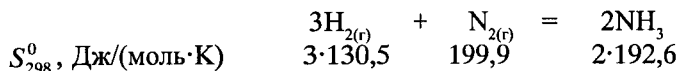
* Термодинамические константы веществ, необходимые для решения задач, приведены в Приложении 1. Значения ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 гидратированных ионов вычислены в единицах условной шкалы, в которой ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 иона водорода $H_{(p)}^+$ в состоянии стандартного раствора принимаются равными нулю.

должны обладать молекулы S_8 , что подтверждается табличными значениями S_{298}^0 :

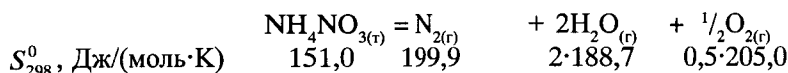
	$S_{(r)}$	$S_{2(r)}$	$S_{6(r)}$	$S_{8(r)}$
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	167,8	228,1	377,0	444,0

3.3. Вычислите изменение энтропии ΔS_{298}^0 для реакций синтеза аммиака и термического разложения нитрата аммония. Какие факторы определяют знак ΔS_{298}^0 для этих реакций?

Решение. Для химической реакции изменение энтропии равно алгебраической сумме энтропий реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов): $\Delta S_{p-ции} = \sum S_{кон} - \sum S_{нач}$. Воспользовавшись табличными значениями S_{298}^0 для реагирующих веществ, получаем:



$$\Delta S_{p-ции}^0 = 385,2 - 391,6 - 199,9 = -206,3 \text{ Дж/(моль·К)}.$$



$$\Delta S_{p-ции}^0 = 679,8 - 151,0 = 528,8 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Таким образом, для первой реакции $\Delta S^0 < 0$, а для второй $\Delta S^0 > 0$. Объясняется это тем, что наибольшее значение энтропии свойственно газообразным реагентам, поэтому знак $\Delta S_{p-ции}$ определяется балансом числа молей газообразных реагентов:

если $n_{p-ции}^r > 0$ ($\Delta V_{p-ции} > 0$), то и $\Delta S_{p-ции} > 0$;

если $n_{p-ции}^r < 0$ ($\Delta V_{p-ции} < 0$), то и $\Delta S_{p-ции} < 0$;

если, наконец, $n_{p-ции}^r = 0$ ($\Delta V_{p-ции} = 0$), то и $\Delta S_{p-ции} = 0$.

Действительно, для первой реакции $n_{p-ции}^r < 0$, а для второй реакции $n_{p-ции}^r > 0$.

3.4. Определите, каковы термодинамические возможности осуществления реакций синтеза оксида бария, азида свинца и газообразного аммиака: $\text{Ba}_{(r)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(r)} = \text{BaO}_{(r)}$, $\text{Pb}_{(r)} + 3\text{N}_{2(r)} = \text{Pb}(\text{N}_{3/2(r)})$, $\frac{1}{2}\text{N}_{2(r)} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(r)} = \text{NH}_{3(r)}$, если для первой реакции $\Delta G_{298}^0 = -528,6$ кДж/моль, для второй $\Delta G_{298}^0 = 528,6$ кДж/моль, а для третьей реакции, протекающей при 400 °С, $\Delta G_{673}^0 = 24,3$ кДж/моль.

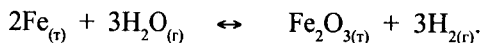
Решение. Как показывает опыт, если $\Delta G_{298}^0 < -40$ кДж/моль, то процесс принципиально осуществим, если же $\Delta G_{298}^0 > +40$ кДж/моль, то процесс неосуществим не только в стандартных, но и любых реальных условиях.

Значение ΔG_{298}^0 для первой реакции значительно меньше нуля, следовательно, барий будет окисляться не только в чистом кислороде, т. е. при давлении кислорода $P_{O_2} = 101,3$ кПа, но и при меньшем давлении кислорода, например, на воздухе или даже в газовой смеси, содержащей совсем немного O_2 .

Значение ΔG_{298}^0 для второй реакции, наоборот, значительно больше нуля, следовательно, прямой синтез азидов свинца невозможен не только при $P_{N_2} = 101,3$ кПа, но и при любом, сколь угодно высоком его давлении.

Значение ΔG_{673}^0 для синтеза аммиака ниже упомянутого «порога» ($\Delta G_{298}^0 > 40$ кДж), поэтому этот процесс невозможен лишь при $P_{N_2} = P_{H_2} = P_{NH_3} = 101,3$ кПа ($P_{общ} = 304$ кПа). Можно полагать, что в иных условиях он станет осуществимым. На практике синтез аммиака осуществляют при температуре ~ 500 °С (при низких температурах скорость реакции очень мала), одновременно повышая давление до $1,013 \cdot 10^5$ кПа (с целью смещения равновесия вправо).

3.5. Определите, возможен ли при стандартных условиях процесс коррозии железа, описываемый химическим уравнением



При какой температуре возможно получение металлического железа путем восстановления оксида железа газообразным водородом?

Решение. Табличные значения ΔH^0 и S^0 для реагирующих веществ таковы:

	$Fe_{(т)}$	$H_2O_{(г)}$	$Fe_2O_{3(т)}$	$H_{2(г)}$
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	0	-241,8	-822,2	0
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	27,2	188,7	87,4	130,5

Вычислим изменения энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 при реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{р-ции}^0 &= \Delta H_{Fe_2O_3}^0 - 3 \cdot \Delta H_{H_2O}^0 = -822,2 - 3 \cdot (-241,8) = -96,8 \text{ кДж.} \\ \Delta S_{р-ции}^0 &= (S_{Fe_2O_3}^0 + 3 \cdot S_{H_2}^0) - (2 \cdot S_{Fe}^0 + 3 \cdot S_{H_2O}^0) = \\ &= 87,4 + 3 \cdot 130,5 - (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,7) = \\ &= -141,6 \text{ Дж/(моль·К)} = -0,142 \text{ кДж/(моль·К).} \end{aligned}$$

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при 298 К:

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{р-ции}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{р-ции}}^0 = -96,8 - 298 \cdot (-0,142) = -545 \text{ кДж.}$$

Таким образом, прямая реакция протекает самопроизвольно уже при комнатной температуре. Рассчитаем, при какой температуре будут равновероятны обе реакции – и реакция окисления железа, и реакция восстановления оксида железа. Очевидно, это произойдет при температуре, которая соответствует моменту химического равновесия, т. е. равенству скоростей прямой и обратной реакций. В момент равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G^0 = 0$), следовательно, $\Delta H^0 = T \Delta S$, откуда

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-96,8 \text{ кДж/моль}}{-0,142 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}} = 681,7 \text{ К} \approx 682 \text{ К.}$$

Легко видеть, что при $T < 682 \text{ К}$ железо является более сильным восстановителем, чем водород, и поэтому преобладает прямая реакция, а при $T > 682 \text{ К}$ восстановительная способность водорода превышает восстановительную способность железа, и поэтому преобладает обратная реакция. Таким образом, получение металлического железа путем восстановления оксида железа газообразным водородом возможно лишь при температуре выше 682 К.

3.6. Определите, возможно ли при стандартных условиях окисление оксида углерода (II) кислородом до оксида углерода (IV). Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет знак ΔG_{298}^0 этой реакции?

Решение. Используя табличные значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 для реагентов, вычислим $\Delta G_{\text{р-ции}}^0$:

	$\text{CO}_{(\text{г})}$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})}$	=	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-110,5		0		-393,5
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	197,5		0,5·205,0		213,7

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -393,5 + 110,5 = -283 \text{ кДж (реакция экзотермическая).}$$

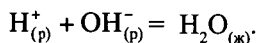
$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = 213,7 - 300 = -86,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = -0,086 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -283 - 298 \cdot (-0,086) = -257,4 \text{ кДж.}$$

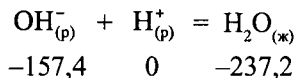
Таким образом, данная реакция легко осуществима, так как $\Delta G_{\text{р-ции}}^0 \ll 0$. Знак $\Delta G_{\text{р-ции}}^0$ определяется отрицательным значением $\Delta H_{\text{р-ции}}^0$, т. е. энтальпийным фактором.

3.7. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций нейтрализации гидроксидов калия, натрия, магния и меди. Почему значения ΔG_{298}^0 реакций нейтрализации KOH и NaOH отличаются от значений ΔG_{298}^0 реакций нейтрализации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Решение. Уравнения реакций нейтрализации сильных кислот и сильных оснований (независимо от их природы) в сокращенном ионном виде запишутся так:

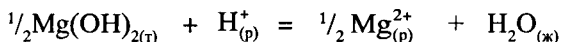


Рассчитаем ΔG_{298}^0 реакций нейтрализации гидроксидов калия и натрия, используя табличные значения ΔG_{298}^0 соответствующих реагентов:



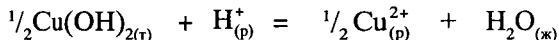
$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -237,2 + 157,4 = -79,8 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O}.$$

Значения ΔG_{298}^0 реакций нейтрализации слабых кислот и оснований значительно меньше, так как часть энергии затрачивается на их ионизацию.



$$\Delta G_{f,298}^0, \text{ кДж/моль} \quad 0,5 \cdot (-833,7) \quad 0 \quad 0,5 \cdot (-455,1) \quad -237,2$$

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -464,75 + 416,85 = -47,9 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O}.$$



$$\Delta G_{f,298}^0, \text{ кДж/моль} \quad 0,5 \cdot (-359,4) \quad 0 \quad 0,5 \cdot 65,6 \quad -237,2$$

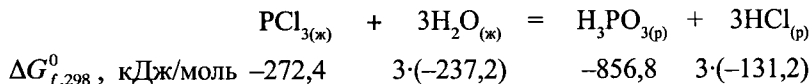
$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = 32,8 - 237,2 + 179,7 = -24,7 \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O}.$$

Тот факт, что ΔG_{298}^0 реакции нейтрализации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по абсолютной величине меньше ΔG_{298}^0 реакции нейтрализации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, свидетельствует о том, что гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ слабее гидроксида

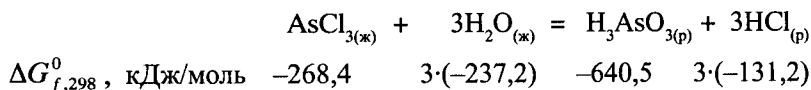
$\text{Mg}(\text{OH})_2$, что подтверждается значениями констант диссоциации: $K_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, а $K_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 3,4 \cdot 10^{-7}$.

3.8. Используя табличные значения ΔG_{298}^0 реагентов, вычислите ΔG_{298}^0 реакций гидролиза трихлоридов фосфора, мышьяка и висмута. В какой последовательности растет степень гидролиза этих солей?

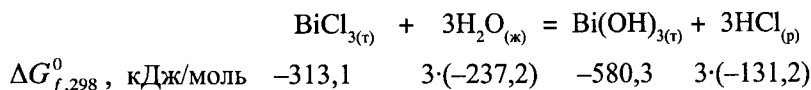
Решение.



$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -1250,4 + 984 = -266,4 \text{ кДж/моль } \text{PCl}_3.$$

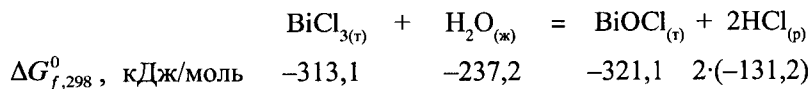


$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -1034,1 + 980,0 = -54,1 \text{ кДж/моль } \text{AsCl}_3.$$



$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -973,9 + 1024,7 = 50,8 \text{ кДж/моль } \text{BiCl}_3.$$

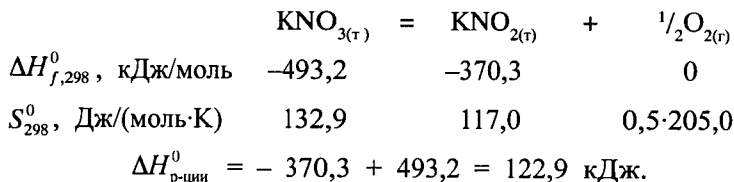
Таким образом, наиболее легко гидролизуется PCl_3 , а гидролиз BiCl_3 по приведенному уравнению практически не протекает. По видимому, основным продуктом гидролиза BiCl_3 должен быть не гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$, а хлорид висмута BiOCl , образующийся согласно следующему уравнению реакции:



$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = -583,5 + 550,3 = -33,2 \text{ кДж/моль}.$$

3.9. Не учитывая влияния температуры на ΔH и ΔS , определите, при какой температуре (25 °С или 1500 °С) возможно термическое разложение нитрата калия на нитрит калия и газообразный кислород. Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – является определяющим для протекающей реакции?

Решение. Используя табличные значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 для реагентов, вычислим $\Delta G_{p-ции}^0$ для температуры 25 °С (298 К) и 1500 °С (1773 К):



$$\Delta S_{p-ции}^0 = 219,5 - 132,9 = 86,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = 0,0866 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

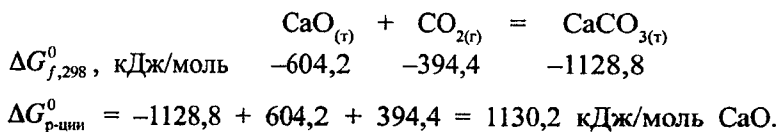
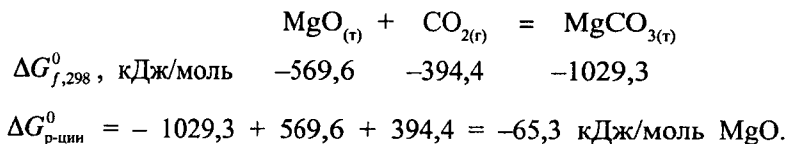
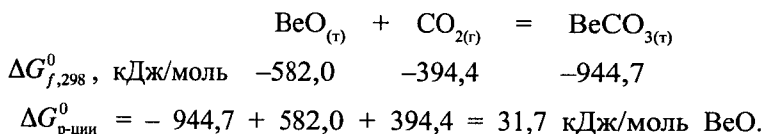
$\Delta G_{p-ции}^0 = 122,9 - 298\cdot 0,0866 = 97,1 \text{ кДж}$, следовательно, реакция при 25 °С термодинамически невозможна.

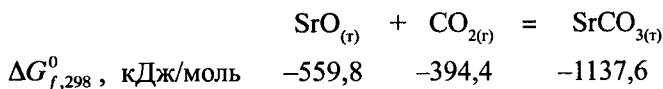
$$\Delta G_{1773}^0 = 122,9 - 1773\cdot 0,0866 = -30,6 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при температуре 1500 °С реакция возможна, причем с повышением температуры решающую роль играет энтропийный фактор.

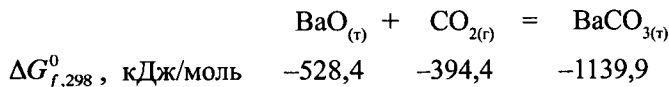
3.10. Используя табличные значения ΔG_{298}^0 для реагентов, вычислите ΔG_{298}^0 реакций образования карбонатов при взаимодействии оксидов бериллия, магния, кальция, стронция и бария с диоксидом углерода: $\text{ЭO}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{ЭCO}_{3(r)}$. Определите, в каком порядке усиливаются основные свойства этих оксидов.

Решение.





$$\Delta G_{p-ции}^0 = -1137,6 + 559,8 + 394,4 = -183,4 \text{ кДж/моль SrO.}$$



$$\Delta G_{p-ции}^0 = -1139,0 + 528,4 + 394,4 = -216,2 \text{ кДж/моль BaO.}$$

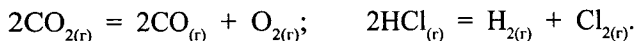
Таким образом, первая реакция (образование карбоната бериллия) термодинамически невозможна, так как $\Delta G_{p-ции}^0 > 0$. ΔG_{298}^0 остальных реакций $\gg 0$, что указывает на усиление основных свойств оксидов в последовательности $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$.

3.11. Используя значения стандартной энтропии S_{298}^0 , определите, какой из нижеприведенных металлов является наиболее мягким:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$S_{298}^0, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	9,5	32,6	41,7	52,3	60,7	71,1

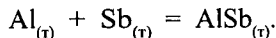
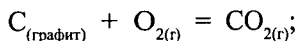
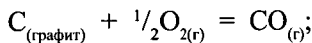
(Ответ: Ra)

3.12. Определите, в какой из нижеприведенных реакций энтропия растёт. В ответе приведите числовое значение ΔS_{298}^0 этой реакции:



(Ответ: 172,6 Дж/(моль·K))

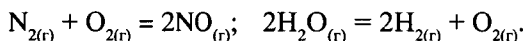
3.13. Вычислите изменение энтропии ΔS_{298}^0 реакций получения оксидов углерода и сплава алюминия с сурьмой:



Образование какого из этих веществ сопровождается наименьшим значением ΔS_{298}^0 ? В ответе приведите формулу этого соединения и числовое значение ΔS_{298}^0 реакции его образования.

(Ответ: AlSb; -5,1 Дж/(моль·K))

3.14. Какая из нижеприведенных реакций сопровождается наибольшим значением ΔS_{298}^0 ? В ответе приведите числовое значение ΔS_{298}^0 этой реакции.

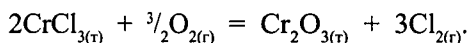


(Ответ: 176,6 Дж/(моль·К))

3.15. При сгорании 1 моля глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ до газообразных CO_2 и H_2O изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 составляет $-2818,6$ кДж/моль, а изменение энтальпии ΔH_{298}^0 составляет $-2538,6$ кДж/моль. Вычислите изменение энтропии ΔS_{298}^0 .

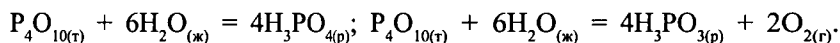
(Ответ: 940 Дж/(моль·К))

3.16. Вычислите изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 реакции получения оксида хрома (III) из хлорида хрома (III):



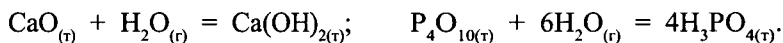
(Ответ: $-57,6$ кДж/моль Cr_2O_3 ; $553,5$ Дж/(моль·К))

3.17. Какая из нижеприведенных реакций возможна при стандартных условиях? В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.



(Ответ: $-112,4$ кДж/моль H_3PO_4)

3.18. Определите, какое вещество лучше поглощает пары воды – оксид кальция CaO или оксид фосфора P_2O_5 в соответствии с уравнениями реакций:



В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 соответствующей реакции.

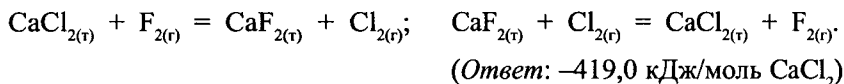
(Ответ: -407 кДж/моль P_4O_{10})

3.19. Определите, какое из приведенных ниже уравнений соответствует реакции разложения пероксида водорода при стандартной температуре. В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.

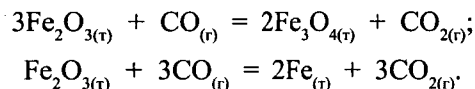


(Ответ: $-116,7$ кДж/моль H_2O)

3.20. Определите, какая из нижеприведенных реакций термодинамически возможна. В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.

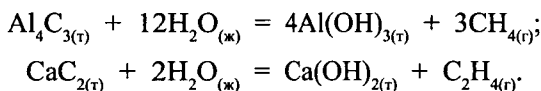


3.21. Какая из приведенных ниже реакций восстановления оксида железа (III) более вероятна при стандартной температуре? В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.



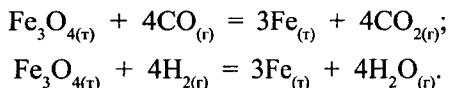
(Ответ: $-64,8$ кДж/моль CO)

3.22. Определите, какой из карбидов – кальция или алюминия – энергичнее взаимодействует с водой. В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 соответствующей реакции.



(Ответ: $-1736,4$ кДж/моль Al_4C_3)

3.23. Какая из приведенных ниже реакций получения металлического железа термодинамически возможна при стандартных условиях? В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.

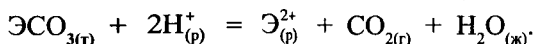


(Ответ: $-288,9$ кДж/моль Fe_3O_4)

3.24. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций растворения гидроксидов цинка, кальция и бария в соляной кислоте: $\text{Э}(\text{OH})_{2(\text{т})} + 2\text{H}_{(\text{р})}^+ = \text{Э}_{(\text{р})}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. В ответе приведите формулу гидроксида, проявляющего наиболее слабые основные свойства, и числовое значение ΔG_{298}^0 реакции его растворения в соляной кислоте.

(Ответ: $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $-65,8$ кДж/моль)

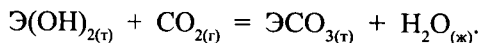
3.25. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций растворения карбонатов марганца, бария и кальция в соляной кислоте:



В ответе приведите формулу наименее растворимого карбоната и числовое значение ΔG_{298}^0 реакции его растворения в соляной кислоте.

(Ответ: MnCO_3 ; $-47,8$ кДж/моль)

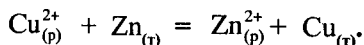
3.26. Вычислите ΔG_{298}^0 реакций получения карбонатов при взаимодействии гидроксидов бериллия, магния, кальция, стронция и бария с диоксидом углерода:



В ответе приведите формулу гидроксида, проявляющего наиболее сильные основные свойства, и числовое значение ΔG_{298}^0 реакции взаимодействия этого гидроксида с углекислым газом.

(Ответ: $\text{Ba}(\text{ОН})_2$; $-127,8$ кДж/моль)

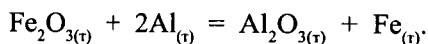
3.27. Определите, растворяется ли цинк в водном растворе медного купороса:



В ответе приведите числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.

(Ответ: $-212,8$ кДж/моль)

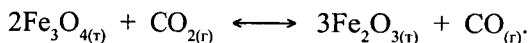
3.28. Определите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 реакции получения железа методом алюминотермии:



В ответе приведите также числовое значение ΔG_{298}^0 этой реакции.

(Ответ: энтальпийный; $-842,2$ кДж/моль Fe_2O_3)

3.29. Определите, при какой температуре скорости прямой и обратной реакций равны:



(Ответ: $817,5$ °C)

3.30. Реакция $3\text{SiCl}_{4(\text{ж})} + 2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т})} = 3\text{SiO}_{2(\text{т})} + 4\text{AlCl}_{3(\text{т})}$ протекает настолько бурно, что раствор хлорида кремния закипает. Вычислите изменение энтальпии ΔH_{298}^0 этой реакции, если изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 составляет $-39,4$ кДж/моль SiCl_4 , а изменение энтропии ΔS_{298}^0 составляет $-255,6$ Дж/(моль·К).

(Ответ: $-64,8$ кДж/моль SiCl_4)

ГЛАВА 4

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Определяя сущность химии, Д.И. Менделеев в своих знаменитых «Основах химии» (1869 г.) отмечал: «Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ, из сложения которых составлены все тела мира, превращений их друг в друга и явлений, сопровождающих такие превращения». В этом определении фактически дано содержание и химической статики и химической динамики. Химическая статика включает изучение строения молекул и химическую термодинамику; химическая динамика (или, что то же, химическая кинетика) является наукой о химическом превращении, химическом процессе.

Изучение процесса химического превращения, т. е. изменений, происходящих с веществами при химических реакциях, того пути, который проходят исходные вещества, превращаясь в конечные продукты реакции, составляет предмет химической кинетики. Итак, **химическая кинетика** – это учение о скорости и механизме химических реакций.

Основные положения и законы химической кинетики широко используются в химических исследованиях, металлургии и химической технологии для управления различными химическими процессами. Так, подбирая соответствующие факторы, влияющие на скорость химической реакции, исследователи и практики добиваются высокого выхода продуктов реакции в заданное время.

4.1. Активные молекулы и энергия активации

Скорость химической реакции зависит от частоты столкновения между реагирующими молекулами, однако не всякое столкновение приводит к химическому взаимодействию молекул. В этом легко убедиться путем следующих рассуждений.

Как отмечалось, 1 моль любого газа занимает при нормальных условиях объем, равный 22400 см^3 , в котором находится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро). Таким образом, в 1 см^3

газа содержится $\sim 10^{19}$ молекул. При таком огромном числе молекул в 1 см^3 частота их столкновения между собой будет очень большой, порядка 10^{10} в 1 с, т. е. каждая молекула в течение 1 с сталкивается с другими молекулами 10^{10} раз! Следовательно, если бы каждое столкновение молекул приводило к химической реакции, то реакция заканчивалась бы мгновенно (в течение $\sim 10^{-10}$ с). Однако, как известно, большинство химических реакций требует для своего прохождения определенного, иногда значительного времени (за исключением взрывных реакций, протекающих по особому механизму); поэтому неизбежен вывод, что далеко не всякое столкновение молекул приводит к химической реакции. По-видимому, для того чтобы произошла реакция, необходимо, чтобы сталкивающиеся молекулы уже были как-то подготовлены к реакции (такие молекулы получили название **активных молекул**).

Итак, скорость химической реакции определяется не числом *общих столкновений* в единицу времени, а числом столкновений *активных молекул* реагирующих веществ, т. е. молекул, обладающих повышенным запасом энергии по сравнению со средней энергией молекул тех же веществ. Разность между запасом энергии активных молекул и средней энергией молекул этого вида в данных условиях называется **энергией активации**. Таким образом, энергия активации $E_{\text{акт}}$ (Дж/моль) представляет собой то количество энергии, которое нужно сообщить молекуле со средней по запасу энергией, чтобы сделать эту молекулу активной в данной реакции.

Теоретические расчеты Максвелла и Больцмана (1880 г.) показали, что при некоторой температуре молекулы газа по скорости их движения (а следовательно, по их кинетической энергии) распределяются определенным образом, причем это распределение не изменяется во времени, несмотря на то, что каждая отдельная молекула непрерывно изменяет свою скорость (закон распределения Максвелла–Больцмана).

Около половины всех молекул, занимающих определенный объем, обладает скоростями, близкими к некоторой средней скоро-

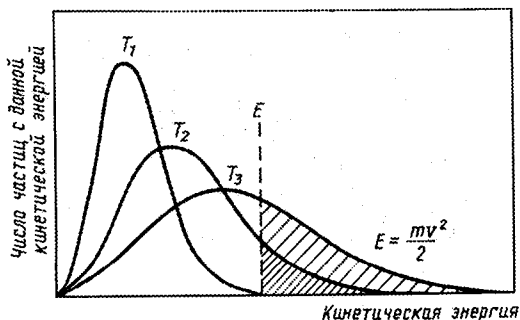


Рис. 4.1. Распределение кинетической энергии молекул газа при трех разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

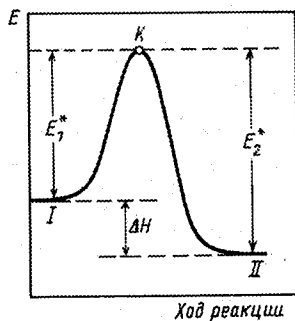


Рис. 4.2. К понятию об «энергетическом барьере»

сти, скорость же остальных молекул либо меньше, либо больше средней скорости (рис. 4.1).

На основании теории Максвелла–Больцмана, находящейся в полном согласии с экспериментальными данными, доля активных молекул может быть вычислена по формуле

$$N_{\text{акт}} = N_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (4.1)$$

где $N_{\text{акт}}$ — количество активных молекул, обладающих энергией движения $E \geq E_{\text{акт}}$; N_0 — общее число молекул в системе; e — основание натуральных логарифмов, $e = 2,71828\dots$; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из формулы (4.1), а также из рис. 4.1, следует, что с повышением температуры доля активных молекул быстро возрастает, следовательно, и скорость химической реакции также значительно возрастает.

Механизм протекания химической реакции можно представить графически, если по оси ординат отложить энергию рассматриваемой системы, а по оси абсцисс — ход реакции, или координату реакции* (рис. 4.2).

Если прямая реакция (т. е. переход из состояния I в состояние II) является экзотермической, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ, и система в результате этой

* Под *координатой реакции* понимают энергетически наиболее выгодную последовательность конфигураций системы при переходе от исходных веществ к продуктам реакции.

реакции переходит на более низкий энергетический уровень. Разность уровней I и II равна тепловому эффекту реакции ΔH . Уровень K определяет тот наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли привести к химическому взаимодействию. Разность между уровнем K и уровнем I представляет собой энергию активации прямой реакции E_1^* , а разность между уровнями K и II – энергию активации обратной реакции E_2^* . Таким образом, по пути из исходного состояния в конечное состояние система должна перейти через так называемый *энергетический барьер*. Чем выше этот энергетический барьер, т. е. чем больше энергия активации, тем меньшая доля молекул в каждый данный момент является реакционноспособной и тем меньшей, следовательно, будет скорость реакции.

Активация молекул может происходить не только за счет повышения температуры, но и под действием лучистой энергии, электрического разряда, ультразвуковых колебаний, ионизирующих излучений и т. д. Во всех этих случаях происходит ослабление и нарушение связей в молекулах исходных веществ, причем затраченная на это энергия полностью или частично компенсируется при образовании новых связей в молекулах продуктов реакции.

4.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

О скорости химической реакции судят по изменению концентраций реагирующих веществ (исходных или продуктов реакции) в единицу времени.

Пусть, например, в момент времени τ_1 концентрация вещества была C_1 , а для момента τ_2 стала C_2 . Тогда средняя скорость реакции для интервала времени $\tau_2 - \tau_1$ будет равна

$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (4.2)$$

Знак «минус» берется в том случае, если рассматриваются концентрации *исходных веществ*, которые, естественно, уменьшаются в ходе реакции, а знак «плюс» берется в том случае, если рассматриваются концентрации *продуктов реакции*, которые, естественно, увеличиваются в ходе реакции (скорость реакции всегда положительна).

Для бесконечно малого интервала времени Δt изменение концентрации ΔC будет также мало и в пределе, при $\Delta t \rightarrow 0$, получим истинную скорость химической реакции, т. е. скорость в данный момент времени. Таким образом, истинная скорость химической реакции есть первая производная концентрации по времени:

$$V = \pm \frac{1}{n} \cdot \frac{dC}{dt}, \quad (4.3)$$

где n – стехиометрический коэффициент в уравнении, описывающем данную реакцию.

С ростом концентрации реагирующих веществ увеличивается общее число молекул в единице объема и, следовательно, увеличивается доля активных молекул и частота их столкновений, что приводит к увеличению скорости реакции.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс, сформулированным Гульдбергом и Вааге в 1867 г.: *«Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов»*.

Поскольку парциальные давления газов p пропорциональны молярным концентрациям C этих газов, то в случае газовых реакций часто пользуются парциальными давлениями реагирующих веществ. Например, для реакции газообразных веществ, описываемой уравнением



закон действующих масс математически запишется следующим образом:

$$V = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}, \quad \text{или} \quad V = k_1 p_A^{n_1} p_B^{n_2},$$

где k и k_1 – коэффициенты пропорциональности, называемые *константой скорости химической реакции*.

Константа скорости химической реакции k зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Физический смысл этой константы заключается в том, что она равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л.

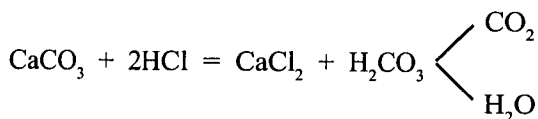
Константа скорости, характеризующая зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ, дает возможность сравнивать скорости различных реакций. Так, вещества, состоящие из полярных молекул, реагируют быстрее веществ, состоящих из неполярных молекул. Дело в том, что полярные молекулы, притягиваясь противоположными полюсами, дольше находятся в соприкосновении, вследствие чего вероятность их взаимодействия больше.

Реакции с участием углеводов, молекулы которых образованы прочной ковалентной малополярной связью, при невысоких температурах идут медленно (энергия активации велика). В растворах же электролитов реакции протекают практически мгновенно (энергия активации мала), так как внутримолекулярные связи разрушаются уже при растворении веществ, и взаимодействие происходит между противоположно заряженными ионами.

В заключение этого раздела отметим специфическую особенность гетерогенных систем, где скорость реакции зависит от величины поверхности твердой фазы, и для увеличения скорости реакции нужно измельчать твердое вещество и перемешивать его. Так, уголь в топках современных котлов сжигают в виде пыли, вдвухаемой в топку котла при помощи подогретого воздуха.

При математической записи закона действующих масс влияние поверхности твердой фазы на скорость реакции учитывается через величину константы скорости реакции.

Например, для реакции



$V_1 = k_1 [\text{HCl}]^2$ при одной степени измельчения известняка;

$V_2 = k_2 [\text{HCl}]^2$ при более сильном измельчении,

причем $k_2 > k_1$ и поэтому $V_2 > V_1$.

4.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры определяется опытным приближенным правилом (правилом Вант-Гоффа), согласно которому *повышение температуры на каждые 10 градусов увели-*

чивает скорость реакции примерно в 2–4 раза. Иначе говоря, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (4.4)$$

где V_{T_2} – скорость реакции при температуре T_2 ; V_{T_1} – скорость реакции при температуре T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, который, как отмечалось выше, находится в пределах от 2 до 4.

Пусть, например, начальная температура составляет 500 К и $\gamma = 2$, что соответствует нижнему пределу указанного диапазона. Тогда, приняв скорость реакции при этой температуре за единицу, будем иметь:

$T, \text{ К}$	500	510	520	530	540	...	600
V_T	$2^0 = 1$	$2^1 = 2$	$2^2 = 4$	$2^3 = 8$	$2^4 = 16$...	$2^{10} = 1024$

Скорость реакции увеличивается с ростом температуры за счет резкого увеличения числа частиц, чья энергия превышает энергию активации. Влияние последней величины и температуры на константу скорости реакции описывает уравнение Аррениуса, которое рассматривается в курсе физической химии.

4.4. Зависимость скорости реакции от катализатора

Скорость химической реакции резко изменяется в присутствии катализатора. **Катализаторами** называются вещества, которые, участвуя в реакции, остаются химически неизменными к концу реакции.

Процесс изменения скорости химической реакции под действием катализаторов называется **катализом**. Различают **положительный** катализ (при котором скорость реакции увеличивается), **отрицательный** (при котором скорость реакции уменьшается) и **автокатализ** (при котором свойствами катализатора обладает один из продуктов реакции).

Увеличение скорости реакции под влиянием положительного катализатора объясняется тем, что положительный катализатор снижает энергию активации реакции, увеличивая тем самым долю активных молекул в реакционной смеси (отрицательный же ката-

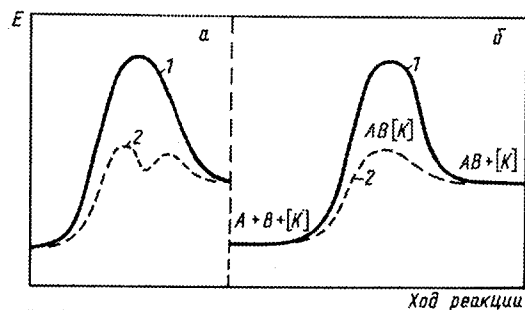


Рис. 4.3. Изменение энергии в каталитической реакции

лизатор, наоборот, увеличивает значение энергии активации, что приводит к уменьшению доли активных молекул и, следовательно, к уменьшению скорости реакции).

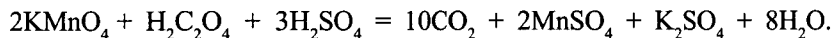
На рис. 4.3 представлена схема каталитического процесса: трудно идущий некаталитический процесс (рис. 4.3, а, б, кривая 1 изображает его энергетический барьер) в присутствии катализатора либо разбивается на две стадии с меньшими энергиями активации (рис. 4.3, а, кривая 2), либо сопровождается образованием промежуточного комплекса с пониженной энергией активации (рис. 4.3, б, кривая 2). В обоих случаях процесс резко ускоряется.

Обычно катализаторы снижают энергию активации реакции в 2–3 раза. Что же касается ферментов (т. е. катализаторов, содержащихся в живых организмах), то они могут снижать энергию активации в 4–5 и более раз, благодаря чему уже при сравнительно низкой температуре в организме легко осуществляются процессы расщепления и окисления белков, жиров и углеводов.

К помощи отрицательных катализаторов (ингибиторов) прибегают в тех случаях, когда необходимо замедлить побочные реакции, ведущие к образованию нежелательных продуктов. Например, окисление льняного масла, скипидара, Na_2SO_3 (в растворе) кислородом воздуха сильно замедляется ничтожными примесями фенола (в количестве 0,001%); для замедления процесса коррозии металлов также широко используют различные ингибиторы.

Примером автокаталитической реакции может служить процесс окисления щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ перманганатом калия

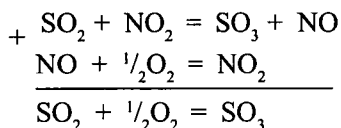
KMnO_4 в кислотной среде (эта реакция широко используется в объемном анализе):



Катализатором этого чрезвычайно медленного процесса являются ионы Mn^{2+} , при образовании которых скорость реакции резко возрастает (если же предварительно ввести в реакционную смесь некоторое количество MnSO_4 , то процесс окисления протекает очень быстро).

По агрегатному состоянию веществ, участвующих в реакции, катализ делят на гомогенный и гетерогенный. Так, если все взаимодействующие вещества и сам катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется *гомогенным*, если же взаимодействующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, то катализ называется *гетерогенным*.

Примером гомогенного катализа может служить башенный способ получения серной кислоты, при котором окисление SO_2 в SO_3 кислородом воздуха катализируется газообразными оксидами азота NO и NO_2 :



При гетерогенном катализе в качестве катализатора чаще всего используют твердые поверхности (контакты), реагирующие же вещества являются газами или находятся в растворенном виде (контактный катализ); таким образом, реакции в этом случае протекают на поверхности катализатора.

На каталитическую активность твердого катализатора влияет величина и состояние поверхности катализатора, ее структура, наличие примесей и другие факторы. С целью увеличения поверхности соприкосновения катализатора с реагирующими веществами тонко раздробленный катализатор наносят на какое-либо вещество — носитель (пемзу, асбест, каолин и др.).

В контактном катализе часто используют смешанные катализаторы, состоящие из двух или нескольких веществ, обладающих каждое в отдельности меньшей активностью. Например, для каталитического окисления CO в CO_2 при комнатной

температуре применяется так называемый *гонкалит*, представляющий собой смесь $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ с добавками CoO , Ag_2O и других оксидов тяжелых металлов.

Как правило, катализаторы применяют с добавками небольших количеств так называемых *активаторов (промоторов)*, которые сами по себе не имеют каталитической активности, но, будучи прибавлены к катализатору, во много раз усиливают его действие. Например, для реакции синтеза аммиака в качестве катализатора применяют железо с добавками Al_2O_3 и K_2O в количестве 3–5 %; при контактном окислении SO_2 в SO_3 катализатором является оксид ванадия V_2O_5 , активизированный добавками щелочей.

Большая часть продукции, вырабатываемой химической промышленностью и смежными с ней отраслями, получается на основе использования каталитических форм проведения реакций. Так, гетерогенный катализ лежит в основе контактного метода производства серной кислоты, синтеза аммиака, производства из него азотной кислоты, получения легких моторных топлив из тяжелых фракций нефти (крекинг нефти). Гетерогенный катализ используется при получении различных органических соединений из углеводородов нефти, природных и промышленных газов, при гидрогенизации жиров (получении твердого пищевого жира из жидкого растительного масла) и в ряде других производств.

Являясь мощным средством воздействия на химические реакции, катализ дает возможность интенсифицировать производственные процессы, использовать более доступные и более дешевые исходные материалы, получать новые вещества с требуемым сочетанием свойств.

4.5. Химическое равновесие

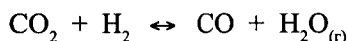
Теоретически все химические реакции в большей или меньшей степени обратимы, т. е. никогда не доходят до конца (до полного исчезновения исходных веществ), иначе говоря, в одних и тех же условиях они могут протекать в противоположных направлениях.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является *достижение состояния химического равновесия*, которое характеризуется следующими признаками:

1) в момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, а концентрации исходных веществ и продуктов реакции остаются неизменными при постоянных внешних условиях (рис. 4.4);

2) химическое равновесие подвижно: изменение температуры, давления, концентрации веществ приводит к смещению равновесия в сторону прямой или обратной реакции, после чего устанавливается новое равновесие, но уже при других значениях концентраций реагирующих веществ; подробнее об этом будет сказано ниже (при рассмотрении принципа Ле-Шателье).

К одному и тому же состоянию химического равновесия можно подойти как со стороны прямой реакции, так и со стороны обратной реакции. Например, в случае обратимой реакции



можно в качестве исходных веществ сначала взять CO_2 и H_2 , тогда в результате их взаимодействия образуются CO и H_2O ; обозначим концентрации всех веществ в момент равновесия (так называемые *равновесные концентрации*) квадратными скобками: $[\text{CO}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{CO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$. Но можно в качестве исходных веществ взять CO и H_2O , тогда в результате их взаимодействия образуются CO_2 и H_2 ; обозначим в этом случае равновесные концентрации так: $[\text{CO}]'$, $[\text{H}_2\text{O}]'$, $[\text{CO}_2]'$, $[\text{H}_2]'$.

Опыт показывает, что для одних и тех же внешних условий равновесные концентрации соответствующих веществ в обоих случаях одинаковы, т. е. $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]'$, $[\text{H}_2] = [\text{H}_2]'$, $[\text{CO}] = [\text{CO}]'$, $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]'$.

Следует иметь в виду, что постоянство состава системы, состоящей из каких-либо веществ, вовсе не является признаком *истинного* равновесия. Напри-

мер, смесь N_2 , H_2 и NH_3 при комнатной температуре длительное время сохраняет неизменным свой состав, но это так называемое *ложное равновесие*, характеризующееся отсутствием химического взаимодействия между данными веществами.

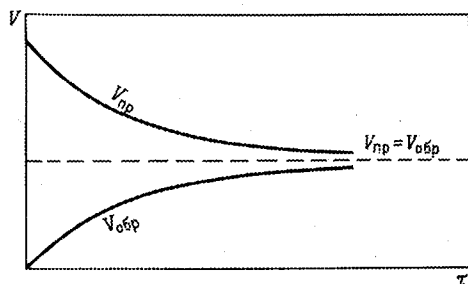
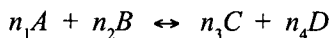


Рис. 4.4. Схема достижения химического равновесия

Константа химического равновесия. Итак, химическое равновесие – это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости противоположных реакций равны.

В соответствии с законом действующих масс для обратимой реакции общего вида



имеем

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}, \quad V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [C]^{n_3} \cdot [D]^{n_4}.$$

При равновесии $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$, а значит,

$$k_{\text{пр}} \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} = k_{\text{обр}} \cdot [C]^{n_3} \cdot [D]^{n_4},$$

или

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^{n_3} \cdot [D]^{n_4}}{[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}}.$$

Поскольку $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ для данной реакции при одной и той же температуре являются величинами постоянными, то и их отношение $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$, обозначаемое буквой K и называемое **константой химического равновесия**, будет величиной постоянной:

$$K = \frac{[C]^{n_3} \cdot [D]^{n_4}}{[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}}. \quad (4.5)$$

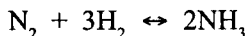
Константа химического равновесия K зависит только от температуры (поскольку $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ зависят от температуры) и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентраций. Действительно, если, например, увеличить концентрацию вещества A , то должна уменьшиться концентрация B (вследствие взаимодействия веществ A и B), что в свою очередь приведет к увеличению концентраций веществ C и D , т. е. произойдет смещение равновесия вправо. После установления нового равновесия численные значения равновесных концентраций уже будут другими, однако отношение произведений этих концентраций, возведенных в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов, останется величиной постоянной. Таким образом, физический смысл константы химического равновесия K заключается в том, что она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Чем больше величина K , тем больше числитель дроби, т. е. тем больше концентрация образующихся веществ и, следовательно, тем больше выход продуктов реакции.

При вычислении констант равновесия газовых реакций удобнее пользоваться величинами парциальных давлений газов в равновесной газовой смеси (как отмечалось, парциальные давления газообразных веществ пропорциональны их концентрациям); в этом случае константу равновесия снабжают индексом «р» (K_p):

$$K_p = \frac{P_C^{n_3} \cdot P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \cdot P_B^{n_2}}. \quad (4.6)$$

Константу равновесия, рассчитанную по равновесным концентрациям, пишут часто с индексом «С» (K_C). Например, для реакции синтеза аммиака

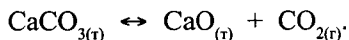


имеем

$$K_C = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}, \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}.$$

В случае обратимых гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации (или парциальные давления) только газообразных веществ (концентрации твердых веществ практически постоянны и потому их значения включаются в величину константы равновесия)*.

Рассмотрим, например, гетерогенную реакцию термической диссоциации карбоната кальция в закрытом сосуде:



Над каждым твердым веществом существует насыщенный пар этого вещества, причем давление насыщенного пара последнего для данной температуры обычно является малой и постоянной величиной, поэтому из выражения константы равновесия

* Если в равновесии участвуют жидкие и газообразные фазы, то в выражение константы равновесия входят только концентрации веществ газообразных фаз; если же в равновесии находятся жидкие и твердые фазы, то в выражение константы равновесия входят только концентрации веществ жидкой фазы.

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

можно исключить парциальные давления твердых фаз, введя их в величину константы равновесия:

$$\frac{P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}} = \text{const}, \quad K_p = \text{const} \cdot P_{\text{CO}_2},$$

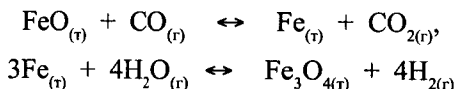
откуда

$$\frac{K_p}{\text{const}} = P_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K'_p = P_{\text{CO}_2},$$

где $K'_p = \frac{K_p}{\text{const}}.$

Таким образом, каждой заданной температуре соответствует лишь одно строго определенное равновесное парциальное давление CO_2 , которое называется **давлением диссоциации**.

Аналогично, для реакций

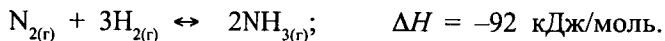


имеем

$$K'_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad \text{и} \quad K'_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

Факторы, влияющие на смещение равновесия. Смещение химического равновесия в зависимости от изменения концентраций реагирующих веществ, температуры, давления (в случае реакций, протекающих с участием газообразных веществ) в общем виде определяется правилом (принципом) Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

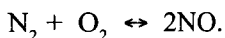
Поясним это правило на примере реакции синтеза аммиака, протекающей по уравнению



Если, например, увеличить концентрацию N_2 и H_2 , то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция (взаимодействие N_2 с H_2) приведет к уменьшению концентрации исходных веществ.

При повышении температуры равновесие сместится влево, ибо обратная реакция, идущая с поглощением тепла, приведет к понижению температуры (т. е. к ослаблению внешнего воздействия).

Для того чтобы выяснить, как повлияет на смещение равновесия изменение давления, вспомним, что давление газа обусловлено совокупностью ударов молекул в единицу поверхности того сосуда, в котором находится газ: чем больше число молекул, тем больше число ударов, тем больше давление. Следовательно, если, например, повысить давление в нашей системе, то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция сопровождается образованием меньшего числа молекул и, следовательно, приводит к уменьшению давления по сравнению с обратной реакцией. Ясно, что изменение давления не вызывает смещения равновесия, если число молекул в левой части уравнения обратимой реакции равно числу молекул а правой части, например:



Изменение давления в случае газовых реакций равносильно изменению концентраций реагирующих газов. Действительно, повышение давления приводит к уменьшению объема реакционной смеси, в то время как количество (масса) взаимодействующих веществ остается прежним, следовательно, концентрация веществ увеличивается (ибо концентрация – это количество вещества в единице объема).

Очевидно, что изменение давления не приведет к смещению равновесия в конденсированных системах, т. е. в системах без газовой фазы. Примером таких систем могут быть водные растворы, где протекают реакции ионного обмена.

Вообще говоря, для определения направления смещения равновесия при изменении концентрации, давления и температуры можно пользоваться непосредственно основным законом химической кинетики – законом действующих масс (принцип Ле Шателье представляет собой лишь следствие из этого закона).

Рассмотрим вышеуказанные примеры, руководствуясь законом действующих масс.

В момент равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, причем

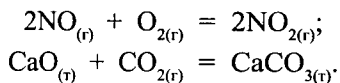
$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3, \quad V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot [\text{NH}_3]^2.$$

Ясно, что при увеличении концентрации N_2 и H_2 скорость прямой реакции превысит скорость обратной реакции, т. е. равновесие сместится вправо. При повышении давления увеличатся концентрации и исходных веществ и продукта реакции, но концентрации исходных веществ увеличатся в большей степени (так как у них больше сумма стехиометрических коэффициентов), следовательно, равновесие сместится вправо.

Необходимо иметь в виду, что применение катализатора не вызывает смещения равновесия, ибо катализатор в одинаковой степени ускоряет (отрицательный катализатор – замедляет) прямую и обратную реакции обратимого процесса, т. е. он лишь ускоряет (или замедляет) достижение состояния равновесия. Например, процесс синтеза аммиака является экзотермическим, поэтому его следует вести при возможно низкой температуре. Но при низких температурах скорость реакции очень мала (поскольку энергия активации этого процесса достаточно велика). Поэтому на практике реакцию проводят при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, одновременно повышая давление до $1,013 \cdot 10^5$ кПа (с целью смещения равновесия вправо). Применение же положительного катализатора, резко ускоряющего процесс синтеза аммиака, позволяет снизить давление до $1,013 \cdot 10^4$ кПа.

Задания к главе 4

4.1. Составьте математическое выражение для скоростей следующих реакций:



Решение. В соответствии с законом действующих масс скорость первой реакции должна быть прямо пропорциональна произведению молярных концентраций NO и O_2 с учетом стехиометрического коэффициента при NO :

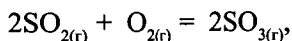
$$V = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

При составлении математического выражения для скорости второй реакции следует учесть, что концентрации твердых веществ практически постоянны, и потому их значения включаются в величину константы скорости:

$$V = k \cdot C_{O_2}.$$

Иными словами, в гетерогенных процессах скорость реакции определяется концентрацией только летучих компонентов.

4.2. Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?

Решение. При уменьшении объема системы в три раза во столько же раз возрастут концентрации реагирующих веществ (так как концентрация – это масса вещества в единице объема; в нашем примере масса веществ постоянна, а объем уменьшается, следовательно, концентрация этих веществ возрастает). Таким образом, скорость реакции до изменения объема равна

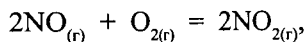
$$V = k \cdot C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2},$$

после уменьшения объема системы в три раза она станет равной:

$$V = k \cdot (3C_{SO_2})^2 \cdot 3C_{O_2} = 27 \cdot k \cdot C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2},$$

т. е. возрастет в 27 раз.

4.3. Как изменится скорость реакции



если давление увеличить в четыре раза?

Решение. Эта задача решается аналогично предыдущей задаче (так как для реакций, протекающих между газообразными веществами, изменение давления равносильно изменению концентрации газообразных веществ):

$$V = k \cdot (4C_{NO})^2 \cdot 4C_{O_2} = 64 \cdot k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2},$$

т. е. скорость реакции возрастет в 64 раза.

4.4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 50 °С скорость возросла в 1024 раза?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа,

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Поскольку $V_{T_2} = 1024 \cdot V_{T_1}$, то

$$1024 = \gamma^5, \text{ откуда } \gamma = \sqrt[5]{1024} = 4.$$

4.5. В момент равновесия системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ концентрации веществ составляют: $[N_2] = 3$ моль/л; $[H_2] = 9$ моль/л; $[NH_3] = 4$ моль/л.

Какова была исходная концентрация азота?

Решение. Равновесными концентрациями реагирующих веществ называются их концентрации, установившиеся в момент химического равновесия. Следовательно, для нахождения исходной концентрации азота нужно к равновесной концентрации азота прибавить число молей азота, израсходованных на образование равновесной концентрации аммиака.

Из уравнения реакции следует, что на образование 2 молей NH_3 расходуется 1 моль N_2 , следовательно, можно составить пропорцию:

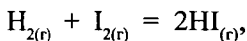
из 1 моля N_2 образуется 2 моля NH_3 ;

из x молей N_2 образуется 4 моля NH_3 ,

откуда $x = 2$ моля N_2 .

Таким образом, исходная концентрация азота равна $(3 + 2) = 5$ моль/л.

4.6. Вычислите константу равновесия реакции



если равновесная смесь в объеме 10 л содержит 1,6 г H_2 ; 93,6 г I_2 и 377,6 г HI .

Решение. Определим, какое число молей H_2 , I_2 и HI содержится в объеме 10 л, для чего разделим массы этих веществ на их молярные массы:

$$\frac{1,6}{2} = 0,8 \text{ моля } H_2; \quad \frac{93,6}{234} = 0,4 \text{ моля } I_2; \quad \frac{377,6}{236} = 1,6 \text{ моля } HI.$$

Таким образом, равновесные молярные концентрации этих веществ равны: $[H_2] = 0,08$ моль/л; $[I_2] = 0,04$ моль/л; $[HI] = 0,16$ моль/л. Подставив эти значения в выражение константы равновесия, получим

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(0,16)^2}{0,08 \cdot 0,04} = 8 \cdot 10^{-2}.$$

4.7. Вычислите равновесные концентрации $[NO]$ и $[O_2]$ и константу равновесия реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$, если исходные концентрации NO и O_2 составляют по $0,08$ моль/л, а равновесная концентрация $[NO_2]$ равна $0,06$ моль/л.

Решение. Согласно уравнению реакции, на образование $0,06$ моля NO_2 расходуется $0,06$ моля NO и $0,03$ моля O_2 , следовательно, их равновесные концентрации равны:

$$[NO] = 0,08 - 0,06 = 0,02 \text{ моль/л;}$$

$$[O_2] = 0,08 - 0,03 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Подставив эти значения в выражение константы равновесия, получим

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 \cdot 0,05} = 1,8 \cdot 10^{-2}.$$

4.8. Исходная концентрация кислорода в реакции $3O_{2(г)} \leftrightarrow 2O_{3(г)}$ равна $1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия, если известно, что 75% O_2 превратилось в O_3 .

Решение. По условию реакции, прореагировало $1,2 \cdot 0,75 = 0,9$ молей O_2 . Руководствуясь уравнением реакции, вычислим равновесную концентрацию озона $[O_3]$:

из 3 молей O_2 образуется 2 моля O_3 ;

из $0,9$ молей O_2 образуется x молей O_3 ,

откуда $x = 0,6$ моля O_3 .

Равновесная концентрация кислорода равна:

$$[O_2] = 1,2 - 0,9 = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Подставив значения $[O_2]$ и $[O_3]$ в выражение константы равновесия, получим

$$K = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = \frac{(0,6)^2}{(0,3)^3} = 13,3.$$

4.9. В реакции $A + B \leftrightarrow 2C$ исходные концентрации веществ A и B равны по 1 моль/л. Вычислите равновесные концентрации $[A]$, $[B]$ и $[C]$, если константа равновесия равна 50.

Решение. Пусть к моменту равновесия прореагировало по x молей веществ A и B , тогда их равновесные концентрации будут равны по $(1 - x)$ моль/л, а равновесная концентрация вещества C соответственно $2x$ моль/л. Подставив эти значения в выражение константы равновесия, получим

$$K = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 50;$$

$$46x^2 - 100x + 50 = 0,$$

т. е. получили квадратное уравнение с одним неизвестным типа $ax^2 + bx + c = 0$, корни которого находятся по формуле

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Решив это уравнение, получим

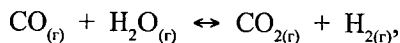
$$x_1 = 1,4; \quad x_2 = 0,78.$$

По условию задачи подходит только значение x_2 . Следовательно, равновесные концентрации таковы:

$$[A] = [B] = 1 - 0,78 = 0,22 \text{ моль/л};$$

$$[C] = 2 \cdot 0,78 = 1,56 \text{ моль/л}.$$

4.10. Определите состав равновесной смеси для реакции



если известно, что при температуре 930 К константа равновесия $K = 1$ и до реакции в смеси было по 1 молю CO и H_2O .

Решение. Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x молей CO , следовательно, осталось $(1 - x)$ молей CO . Согласно уравнению реакции, с x молями CO прореагирует

x молей H_2O и останется $(1 - x)$ молей H_2O , а в результате реакции образуется x молей CO_2 и x молей H_2 .

Считая объем смеси равным V , определим молярные концентрации в момент равновесия:

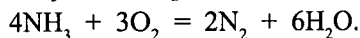
$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1-x}{V}; \quad [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{x}{V};$$

следовательно, константа равновесия будет равна

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 1, \quad \text{откуда } x = 0,5.$$

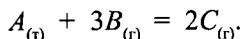
Таким образом, к моменту равновесия в смеси будет находиться по 0,5 моля каждого из реагирующих веществ.

4.11. Определите численное значение скорости нижеприведенной реакции, константа скорости которой 0,5, а концентрации исходных веществ $C_{\text{NH}_3} = 1$, $C_{\text{O}_2} = 2$.



(Ответ: 4)

4.12. Определите численное значение скорости нижеприведенной реакции, константа скорости которой 0,5, а концентрация вещества B равна $C_B = 2$.



(Ответ: 4)

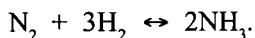
4.13. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при изменении температуры на 40°C скорость ее возрастает в 16 раз.

(Ответ: 2)

4.14. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при изменении температуры на 40°C скорость ее уменьшается в 81 раз.

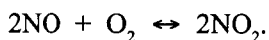
(Ответ: 3)

4.15. Определите, во сколько раз возрастет скорость прямой реакции, если объем системы уменьшить в 3 раза:



(Ответ: 81)

4.16. Определите, во сколько раз возрастет скорость прямой реакции, если давление увеличить в 4 раза:



(Ответ: 64)

4.17. В момент равновесия системы $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ концентрации веществ (моль/л) равны: $[\text{NO}_2] = 1,2$; $[\text{O}_2] = 1,4$. Определите исходную концентрацию NO_2 , моль/л.

(Ответ: 4)

4.18. В момент равновесия системы $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ концентрации веществ (моль/л) равны: $[\text{NH}_3] = 2$; $[\text{N}_2] = 2,5$; $[\text{H}_2] = 7,5$. Определите исходную концентрацию аммиака, моль/л.

(Ответ: 7)

4.19. В момент равновесия системы $A_{(r)} + 3B_{(r)} \leftrightarrow 2C_{(r)}$ концентрации веществ (моль/л) равны: $[A] = 1,5$; $[B] = 2$; $[C] = 3$. Определите исходную концентрацию вещества A, моль/л.

(Ответ: 3)

4.20. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{C}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(r)}$ равна 1. Определите равновесную концентрацию кислорода (моль/л), если его начальная концентрация 8 моль/л.

(Ответ: 4)

4.21. При некоторой температуре константа равновесия реакции $A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C_{(r)} + D_{(r)}$ равна 0,5. Определите равновесную концентрацию вещества B (моль/л), если его начальная концентрация 6 моль/л.

(Ответ: 2)

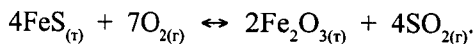
4.22. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{C}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(r)}$ равна 1. Определите равновесную концентрацию кислорода (моль/л), если его начальная концентрация 8 моль/л, а начальная концентрация CO_2 – 2 моль/л.

(Ответ: 5)

4.23. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ равна 0,5. Определите равновесную концентрацию CO_2 (моль/л), если начальная концентрация CO – 6 моль/л.

(Ответ: 2)

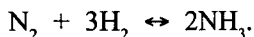
4.24. Определите численное значение константы равновесия приведенной ниже реакции, если даны равновесные концентрации: $[\text{O}_2] = 2$ моль/л, $[\text{SO}_2] = 4$ моль/л.



(Ответ: 2)

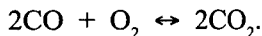
4.25. Определите численное значение константы равновесия приведенной ниже реакции, если даны исходные концентрации

(моль/л): $C_{N_2} = 3$; $C_{H_2} = 4$; $C_{NH_3} = 0$, а к моменту равновесия прореагировало 75% H_2 .



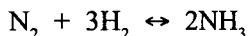
(Ответ: 2)

4.26. Определите численное значение константы равновесия приведенной ниже реакции, если даны исходные концентрации (моль/л): $C_{CO} = 6$; $C_{O_2} = 4$; $C_{CO_2} = 0$, а к моменту равновесия прореагировало 50% O_2 .



(Ответ: 2)

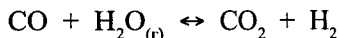
4.27. В начальный момент протекания реакции



концентрации были равны (моль/л): $C_{N_2} = 1,5$; $C_{H_2} = 2,5$; $C_{NH_3} = 0$. Вычислите равновесные концентрации азота и водорода, если $[NH_3] = 0,5$ моль/л.

(Ответ: 1,25 моль/л; 1,75 моль/л)

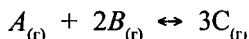
4.28. Начальные концентрации веществ в реакции



равны (моль/л): $C_{CO} = 0,5$; $C_{H_2O} = 0,6$; $C_{CO_2} = 0,4$; $C_{H_2} = 0,2$. Вычислите равновесные концентрации CO_2 и H_2 , если прореагировало 60% H_2O .

(Ответ: 0,76 моль/л; 0,56 моль/л)

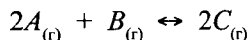
4.29. Константа скорости реакции



равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а начальные концентрации (моль/л) равны: $C_A = 2,0$; $C_B = 2,5$. Вычислите равновесную концентрацию $[A]$ и скорость прямой реакции, если $[B] = 0,5$ моль/л.

(Ответ: 1,0 моль/л; $0,15 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

4.30. Константа скорости реакции



равна $0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$, а начальные концентрации (моль/л) равны: $C_A = 0,3$; $C_B = 0,5$. Рассчитайте начальную скорость и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация A уменьшится на 0,1 моля.

(Ответ: $0,036 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $0,0144 \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$)

ГЛАВА 5

ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Система, состоящая из двух и более веществ, одно из которых распределено в виде очень мелких частиц в другом, называется **дисперсной системой** (от лат. *dispersus* – рассеянный). Распределенное вещество называется **дисперсной фазой**, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза, – **дисперсионной средой**.

Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть в различных агрегатных состояниях:

<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Пример системы</i>
Газ	Жидкость	Туман
	Твердое тело	Дым, пыль
Жидкость	Газ	Пена
	Жидкость	Эмульсия жира в воде (например, молоко)
	Твердое тело	Суспензия глины в воде
Твердое тело	Газ	Твердые пены
	Жидкость	Твердые эмульсии
	Твердое тело	Сплавы

Свойства дисперсных систем в значительной мере зависят от степени размельчения дисперсной фазы. Различают **грубодисперсные системы** (взвеси) с размером частиц более 10^{-5} см и **тонкодисперсные** (коллоидные) с размерами частиц от 10^{-5} до 10^{-7} см.

Грубодисперсные системы – суспензии, эмульсии – кинетически неустойчивы: они с течением времени разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду (в отношении суспензий этот процесс называют **седиментацией**). Частицы же тонкодисперсных систем находятся в непрерывном хаотическом тепловом движении. При дальнейшем дроблении вещества до молекул и ионов поверхность раздела исчезает, исчезает гетерогенность и появляется однофазная система – **истинный раствор**.

Истинные растворы (или просто **растворы**) – однофазные (однородные) системы, состоящие из двух или нескольких компонентов.

Компонент – это такая составная часть системы, которая является химически однородным веществом, может быть выделена

из системы и может существовать в изолированном состоянии в течение длительного времени. Например, ионы Na^+ и Cl^- не могут считаться компонентами, так как они не могут существовать длительное время изолированно. Поэтому компонентами в водном растворе хлорида натрия являются NaCl и вода.

Относительные количества компонентов можно изменять в довольно широких границах, т. е. *растворы суть фазы переменного состава*. Компонентами раствора являются *растворитель* (среда) и *растворенное вещество*, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул или ионов. Под растворителем обычно понимают то вещество, которое находится в таком же агрегатном состоянии, как и раствор в целом. Если вещества, составляющие раствор, имеют одинаковое агрегатное состояние (например, спирт и вода), то растворителем называют то из веществ, которое имеется в большем количестве.

5.1. Способы выражения концентрации раствора

Основным параметром состояния раствора, наряду с давлением и температурой, является его концентрация, т. е. относительное количество компонентов в растворе. Концентрацию раствора обычно выражают отношением массы или количества растворенного вещества к определенной массе (количеству вещества) раствора либо к единице его объема.

Процентная концентрация или *массовая доля* показывает, сколько граммов растворенного вещества приходится на 100 г раствора. Процент (от лат. *pro centum* – на сотню) – сотая доля какого-либо числа. Например, 20%-ный раствор H_2SO_4 означает, что в 100 г этого раствора содержится 20 г H_2SO_4 .

Мольные проценты (мол. %) – это число молей растворенного вещества, приходящееся на 100 молей раствора. *Молярная доля* растворенного вещества равна числу его молей, отнесенному к общему числу молей растворенного вещества A и растворителя B :

$$x_A = n_A / (n_A + n_B).$$

При постоянном объеме раствора концентрация выражается через *молярность* и *нормальность*.

Молярность раствора (M) определяется числом молей растворенного вещества, содержащимся в 1 л раствора. Раствор, содер-

жащий в 1 л 1 моль растворенного вещества, называется одно-молярным, или просто молярным (1 M); если в 1 л раствора содержится 2 моля – двумолярным (2 M); при содержании в 1 л раствора 0,1 моля – децимолярным (0,1 M) и т. д.

Нормальность раствора определяется числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащимся в 1 л раствора (обозначается маленькой буквой «н» с точкой (н.) или буквой N). Раствор, содержащий в 1 л 1 г-экв растворенного вещества, называется однонормальным (1 н., или 1 N); раствор, в 1 л которого 0,1 г-экв – децинормальный (0,1 н., или 0,1 N); 0,01 г-экв – сантинормальный (0,01 н., или 0,01 N); 0,001 г-экв – миллинормальный (0,001 н., или 0,001 N) и т. д.

В различных расчетах нормальностью растворов удобно пользоваться потому, что массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам. В соответствии с законом эквивалентов произведение нормальности на объем раствора одного реагента (т. е. число его грамм-эквивалентов) должно быть равно такому же произведению для раствора второго реагента:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2.$$

Так как объем раствора зависит от температуры, то все объемные концентрации изменяются с температурой. Поэтому для их расчета, исходя из концентраций по массе, необходимо учитывать плотность раствора, т.е. массу единицы объема раствора при данной температуре. Во всех расчетах, связанных с плотностью, следует исходить из зависимости

$$m = V \cdot \rho,$$

где m – масса; V – объем; ρ – плотность раствора.

При постоянной массе растворителя концентрация выражается *моляльностью* C_m – числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Так, в децимоляльном растворе $MgCl_2$ ($M_r = 95$) на 1 кг воды приходится 0,1 моль, т. е. 9,5 г этой соли.

5.2. Растворимость

Процесс растворения вещества нельзя считать чисто физическим явлением. При растворении происходит химическое взаимодействие ча-

стиц растворенного вещества с молекулами растворителя, в результате чего образуются соединения, называемые *сольватами*. Если растворителем является вода, то эти соединения называют *гидратами*. Как правило, гидраты – соединения менее прочные, чем обычные химические соединения. Однако часто гидратная вода настолько прочно связывается с молекулами растворенного вещества, что при кристаллизации входит в состав твердой фазы. Эту воду называют *кристаллизационной водой*, а сами кристаллические образования – *кристаллогидратами*, состав которых выражают формулами $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Процесс растворения кристаллических веществ в воде состоит из двух последовательных стадий, каждая из которых сопровождается тепловым эффектом:

1 стадия – разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества на отдельные частицы – идет с поглощением теплоты ($\Delta H_1 > 0$);

2 стадия – взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами воды (гидратация) – идет с выделением теплоты ($\Delta H_2 < 0$).

Таким образом, тепловой эффект растворения ΔH является алгебраической суммой двух тепловых эффектов: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Следовательно, экзотермический процесс ($\Delta H < 0$) возможен в том случае, когда при гидратации выделяется теплоты больше, чем расходуется на разрушение кристаллической решетки, а эндотермический процесс ($\Delta H > 0$) в том случае, если на разрушение кристаллической решетки расходуется теплоты больше, чем выделяется при гидратации.

Энтальпией растворения вещества называется количество теплоты, поглотившейся (или выделившейся) при растворении одного моля вещества в большом количестве воды, достаточном для получения раствора (обычно на 1 моль растворяемого вещества приходится 200...800 молей воды).

При избытке растворяемого вещества одновременно с переходом частиц твердого вещества в раствор происходит обратный процесс – кристаллизация. С течением времени между этими процессами устанавливается подвижное равновесие, при котором в единицу времени растворяется столько вещества, сколько его выделяется из раствора: *осадок* \leftrightarrow *растворенное вещество*.

С наступлением равновесия концентрация раствора при данной температуре не изменяется. Такой раствор называется **насыщенным**, так как в нем содержится предельное для данной температуры количество растворенного вещества. Концентрация насыщенного раствора является *мерой растворимости* вещества при данных условиях; при данной температуре она – величина постоянная. Итак, **растворимостью вещества** принято называть концентрацию его насыщенного раствора при данной температуре.

С изменением температуры изменяется и концентрация насыщенного раствора (чаще всего она падает). Насыщенные растворы являются стабильными системами, т. е. они могут существовать при данной температуре без изменения концентрации сколь угодно долго. При понижении температуры такого раствора в определенных условиях растворенное вещество может не выпасть в осадок, и концентрация раствора может оказаться выше растворимости – образуется *пересыщенный раствор*. Пересыщенные растворы – системы нестабильные: достаточно перемешать такой раствор или бросить в него маленький кристаллик растворенного вещества (затравку), чтобы начала выделяться твердая фаза. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация вещества не достигнет концентрации насыщенного раствора, т. е. растворимости. Растворы, содержащие меньше вещества, чем необходимо для насыщения, называются **ненасыщенными**.

Таким образом, для концентрации насыщенного, ненасыщенного и пересыщенного раствора, относящейся к определенной температуре, справедливо следующее соотношение: $C_{\text{ненасыщ}} < C_{\text{насыщ}} < C_{\text{пересыщ}}$.

Процесс выделения твердого вещества из раствора называется **кристаллизацией**. Кристаллизацию можно провести испарением растворителя или охлаждением насыщенного раствора. Последний процесс, называемый **перекристаллизацией**, используют для очистки веществ: при высокой температуре получают насыщенный раствор, фильтруют и охлаждают; основное вещество выделяется в виде кристаллов, а примеси, образующие ненасыщенный раствор, остаются в растворе. Многократной перекристаллизацией удастся получить вещество с очень малым содержанием примесей.

Для удобства и большей наглядности изображения зависимости растворимости от условий равновесия широко пользуют-

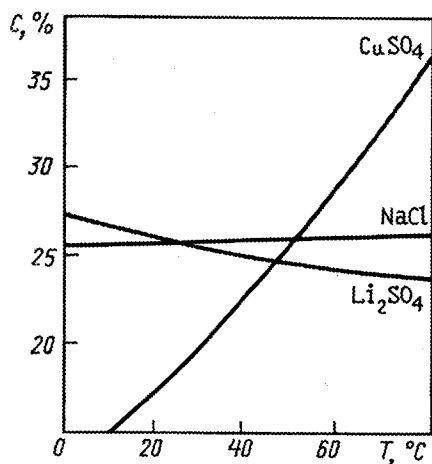


Рис. 5.1. Политермы растворимости некоторых солей

широких пределах. В качестве примера рассмотрим растворимость в воде сульфата меди CuSO_4 , хлорида натрия NaCl и сульфата лития Li_2SO_4 (рис. 5.1).

Представленные на рис. 5.1 политермы показывают, что растворимость CuSO_4 с повышением температуры резко возрастает, растворимость NaCl в том же интервале температур почти не меняется, а растворимость Li_2SO_4 с повышением температуры уменьшается. Иначе говоря, суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$) в первом случае положителен (эндотермическое растворение, энтальпия системы при этом уменьшается). В связи с этим следует отметить, что растворимость большинства твердых веществ при нагревании увеличивается.

Растворимость газов увеличивается с понижением температуры и зависит от давления, под которым газ находится над жидкостью. Эта зависимость выражается **законом Генри**: «Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором».

Как показал Дальтон, в случае смеси газов каждый из них растворяется пропорционально своему парциальному давлению, т. е. той части общего давления в газовой смеси, которая обусловлена

ся графическими методами. В частности, по экспериментальным данным, которые сводят в таблицы, строят политермы растворимости: по оси абсцисс откладывают температуру, а по оси ординат – растворимость, выражаемую, например, числом граммов растворенного вещества, приходящимся на 100 г растворителя или раствора (либо в других видах концентрации).

Растворимость твердых веществ в одном и том же растворителе колеблется в очень

данным газом. Например, в 100 см^3 воды при 20°C и давлении 10^5 Па растворяется $3,1 \text{ см}^3$ кислорода. Если растворять при тех же условиях воздух, содержание кислорода в котором составляет одну пятую часть объема, то в 100 см^3 воды растворится только $0,62 \text{ см}^3$ кислорода, так как его парциальное давление в воздухе составляет 0,2 от общего давления.

В воде растворяются не только твердые вещества и газы, но и многие жидкости. Одни из них, например, спирт, глицерин, пероксид водорода, смешиваются с водой в любых отношениях, другие, например, эфир, взаимно растворяются только до известного предела, образуя систему из двух несмешивающихся жидкостей. С повышением температуры взаимная растворимость жидкостей обычно увеличивается (от давления она практически не зависит).

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей ввести третье вещество (в любом агрегатном состоянии), которое химически не взаимодействует с каждой из жидкостей (но растворяется в них), то вещество растворится как в первой, так и во второй жидкости. В результате будут граничить между собой два раствора: в первом концентрация растворенного вещества будет C_1 , а во втором C_2 , причем C_1 всегда больше или меньше C_2 . Независимо от общего количества распределенного вещества при данных температуре и давлении отношение этих концентраций остается неизменным (*закон распределения*):

$$C_1/C_2 = K,$$

где K – константа равновесия, которая в данном случае называется *коэффициентом распределения*.

Расслаивание жидких растворов обусловлено главным образом природой этих веществ, различием в их полярности. Известно, что силы, действующие между малополярными молекулами, невелики*. Ясно, что в смеси двух жидкостей A и B , состоящих из молекул с малополярными ковалентными связями, энергия взаимодействия частиц A и B не будет существенно отличаться от энергии взаимодействия между частицами A и A или частицами B и B . Поэтому различные жидкости с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине и моле-

* Природа химической связи и строение молекул будут подробно рассмотрены в гл. 8.

кулярные кристаллы обычно хорошо растворяются в таких жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях. Наоборот, если энергия взаимодействия молекул A и A или B и B больше, чем A и B , то одинаковые молекулы одного и того же компонента предпочтительно будут связываться между собой и растворимость понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора. Этим, например, можно объяснить плохую растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например, в воде.

Вышеизложенное иллюстрирует справедливость старинного правила, установленного на основании многовекового опыта, которое утверждает, что *«подобное растворяется в подобном»*.

В заключение этого раздела отметим влияние на растворимость посторонних веществ. В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов в воде часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при 20 °С растворяется около 3 см³ хлора, в 1 г насыщенного раствора NaCl растворяется всего 0,3 см³ хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Подобно газам, растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе.

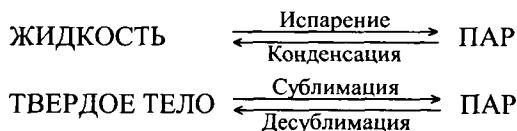
Понижение растворимости в присутствии солей называется **высаливанием**. Одной из причин высаливания является сольватация солей, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя и, следовательно, к понижению растворяющей способности жидкости.

5.3. Закон Рауля

Одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, находящегося в жидком или твердом состоянии, является *давление насыщенного пара* этого вещества (иногда слово «насыщенного» опускают).

Давление насыщенного пара вещества определяет состояние равновесия в процессах испарения и конденсации, сублимации и

десублимации. Смещение этих равновесий зависит от давления и температуры и подчиняется принципу Ле Шателье:



Для того чтобы яснее представить себе эти процессы, рассмотрим диаграмму состояния вещества. На оси абсцисс отложим температуру, а на оси ординат — давление насыщенного пара вещества (рис. 5.2). Кривая OA показывает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара жидкости. Все точки этой кривой определяют условия равновесия между жидкостью и ее насыщенным паром. Например, при 100°C вода и пар могут находиться в равновесии только при давлении $P_0 = 101,3$ кПа. Если же давление будет больше $101,3$ кПа, то пар конденсируется в воду (область выше кривой OA); наоборот, если давление меньше $101,3$ кПа, то вся жидкость превращается в пар (область ниже кривой OA).

Кривая OB показывает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара твердого тела (давление сублимации). Все точки этой кривой определяют условия равновесия между твердым телом и его насыщенным паром.

Кривая OC показывает зависимость между температурой плавления и давлением. Все точки этой кривой определяют условия (т. е. температуру и давление), при которых твердое вещество и жидкость находятся в равновесии.

Таким образом, кривые OA , OB и OC разделяют диаграмму состояния вещества на три области: I — область существования твердой фазы, II — жидкой фазы, III — парообразной фазы.

Точка O , в которой сходятся все три области, указывает температуру и давление, при которых могут находиться в равновесии все три фазы

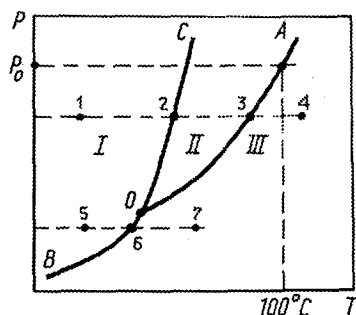


Рис. 5.2. Диаграмма состояния вещества

данного вещества — твердая, жидкая и парообразная. Эта точка называется *тройной точкой*.

Изменяя температуру или давление, можно изменять состояние вещества. Пусть, например, точка *1* изображает твердое состояние вещества при давлении выше тройной точки. При нагревании вещества при постоянном давлении точка *1* перемещается по пунктирной линии *1-4* и тело последовательно будет переходить из твердого в жидкое и, наконец, в парообразное состояние.

Если взять вещество при давлении ниже тройной точки, например в точке *5*, то, нагревая вещество при постоянном давлении, достигнем точки *6*, в которой твердое вещество будет переходить в пар без предварительного образования жидкости, т. е. происходит возгонка (или сублимация).

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

- 1) при нагревании твердого вещества при давлении выше тройной точки оно будет плавиться;
- 2) при нагревании твердого вещества при давлении ниже тройной точки оно будет возгоняться.

Как и у чистого вещества, у раствора тоже существует давление насыщенного пара, которое складывается из парциальных давлений компонентов этого раствора.

Рассмотрим, например, двухкомпонентный *идеальный* раствор (т. е. такой гипотетический раствор, между составными частями которого отсутствует химическое взаимодействие).

Пусть при некоторой температуре давление насыщенного пара растворителя и растворенного вещества, взятых в индивидуальном состоянии, составляют P_1^0 и P_2^0 , а их молярные доли в растворе равны X_1 и X_2 соответственно. Напомним, что сумма молярных долей всех компонентов системы должна быть равна единице, т. е. $X_1 + X_2 = 1$.

В том случае, если растворенное вещество является *нелетучим* (в дальнейшем будем рассматривать именно этот наиболее распространенный вариант), давление его насыщенного пара можно принять равным нулю, т. е. $P_2^0 = 0$; следовательно, и парциальное давление его также будет равно нулю, т. е. $P_2 = 0$. Тогда общее давление насыщенного пара растворителя

$$P = P_1^0 \cdot X_1 = P_1^0 \cdot (1 - X_2),$$

т. е. общее давление насыщенного пара раствора определяется только парциальным давлением пара летучего компонента.

Последнее уравнение можно несколько видоизменить:

$$P = P_1^0 - P_1^0 X_2,$$

откуда

$$\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = X_2,$$

где величину, стоящую в левой части уравнения, называют *относительным понижением давления насыщенного пара раствора*. Это уравнение является аналитическим выражением *закона Рауля*: «Относительное понижение давления насыщенного пара раствора равно мольной доле растворенного вещества».

Любая жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. *Температурой кипения* называют температуру, при которой давление насыщенного пара жидкости равно нормальному давлению, т. е. 101,3 кПа. Так, чистая вода начинает кипеть при 100 °С, ибо при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа; эта температура сохраняется неизменной до тех пор, пока вся жидкость не превратится в пар.

Если же растворить в воде какое-либо вещество, то давление водяного пара понизится (в соответствии с законом Рауля). Чтобы довести давление пара раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что *точка кипения раствора всегда будет выше точки кипения чистого растворителя*.

Аналогично объясняется и тот факт, что растворы кристаллизуются при более низкой температуре, чем чистые растворители. *Температура кристаллизации (затвердевания)* – это температура, при которой находятся в равновесии твердая и жидкая фазы данного вещества; при этой температуре давление пара твердой и жидкой фаз должно быть одинаковым. Так, лед и вода могут неограниченно долго существовать вместе при 0 °С именно потому, что при 0 °С давление пара льда (613 Па) равно давлению пара воды.

Если же взять не чистую воду, а какой-нибудь водный раствор, то давление его пара при 0 °С будет меньше 613 Па; поэтому лед, опущенный в такой раствор, будет таять. Равновесие между льдом и

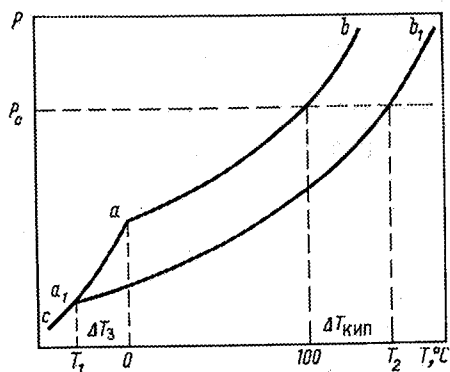


Рис. 5.3. Кривые давления пара чистой воды и раствора нелетучего вещества

ны графически (рис. 5.3). Линия av изображает кривую давления пара чистой воды, линия a_1b_1 – кривую давления пара раствора. Так как при любой температуре давление пара раствора меньше давления пара чистой воды, то линия a_1b_1 ниже линии av . Из рисунка видно, что при давлении $P_0 = 101,3$ кПа температура кипения воды равна 100 °С, а температура кипения раствора выше на величину $T_2 - 100 = \Delta T_{\text{кип}}$.

При температуре затвердевания давление пара твердой и жидкой фаз должно быть одинаково, и точки пересечения кривых av и a_1b_1 с кривой давления пара льда ac соответствуют условиям этих равновесий. Следовательно, температуры, соответствующие этим точкам, показывают, что температура затвердевания раствора меньше температуры затвердевания воды на величину $0 - T_1 = -T_1 = \Delta T_3$.

В соответствии с законом Рауля, чем выше концентрация растворенного вещества, тем больше понижение давления пара раствора и тем ниже по сравнению с кривой av на рассматриваемой диаграмме будет располагаться кривая a_1b_1 . В результате величины $\Delta T_{\text{кип}}$ и ΔT_3 также возрастут.

С количественной стороны явления кипения и затвердевания растворов подчиняются *следствию из закона Рауля*: «Повышение температуры кипения и понижение температуры затвердевания раствора прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества»:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_m;$$

раствором наступит лишь при температуре ниже 0 °С, ибо при понижении температуры давление пара над льдом также понизится и равновесие наступит именно при той температуре, при которой давление паров льда и раствора станет одинаковым. Таким образом, *раствор будет кристаллизоваться при более низкой температуре, чем чистый растворитель*.

Эти закономерности могут быть проиллюстрированы

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

где $K_{\text{жб}}$ – эбуллиоскопическая постоянная; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная; C_m – моляльная концентрация раствора (т. е. число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя).

Полагая $C_m = 1$ (1 моль на 1000 г растворителя), получим

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{жб}}, \quad \Delta T_3 = K_{\text{кр}},$$

т. е. эбуллиоскопическая постоянная $K_{\text{жб}}$ означает повышение температуры кипения раствора при его моляльной концентрации, равной 1; криоскопическая постоянная $K_{\text{кр}}$ означает понижение температуры затвердевания раствора при его моляльной концентрации, равной 1.

Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества и его концентрации:

	$K_{\text{кр}}$	$K_{\text{жб}}$
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,10	2,57
Четыреххлористый углерод	29,80	5,30

Метод определения понижения температур затвердевания растворов называется **криоскопией**, а метод определения повышения температур кипения растворов – **эбуллиоскопией** (от греч. *kryos* – холод, мороз, лед и лат. *ebullir* – выкипать + греч. *skopeo* – смотрю, рассматриваю, наблюдаю).

5.4. Определение молекулярной массы растворенного вещества методами криоскопии и эбуллиоскопии

Методами криоскопии и эбуллиоскопии легко определить молекулярную массу растворенного неэлектролита. На практике наиболее распространен метод криоскопии.

Пусть в 1000 г растворителя растворено m г вещества, тогда моляльная концентрация $C_m = m/M$, где M – молярная масса растворенного вещества, численно равная его молекулярной массе. В соответствии со следствием из закона Рауля имеем

$$\Delta T_3 = (K_{\text{кр}} \cdot m)/M.$$

Если же m_2 г вещества взято не на 1000 г растворителя, а на m_1 г растворителя, то моляльную концентрацию можно выразить так:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M \cdot m_1}.$$

Таким образом:

$$\Delta T_3 = \frac{K_{кр} \cdot m_2 \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad \text{откуда} \quad M = \frac{K_{кр} \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot m_1},$$

т. е. определение молекулярной массы растворенного вещества сводится только к определению ΔT_3 .

В заключение отметим, что рассмотренные методы дают удовлетворительные результаты только в приложении к разбавленным растворам, к тому же не способным проводить электрический ток (растворам неэлектролитов). Первое обстоятельство связано с тем, что все отношения, вытекающие из закона Рауля, применимы для идеальных растворов, к которым реальные растворы приближаются лишь при значительном разбавлении. Причины второго ограничения обсуждаются в следующей главе.

Задания к главе 5

5.1. Определите процентную концентрацию 4,9 н. водного раствора H_2SO_4 плотностью 1,15 г/мл.

Решение. Как известно, процентная концентрация показывает число граммов растворенного вещества (в нашем случае серной кислоты), содержащегося в 100 г раствора. Определим сначала массу растворенного вещества в 1 л раствора. Имеющийся 4,9 н. H_2SO_4 — это такой раствор, в 1 л которого содержится 4,9 г-экв H_2SO_4 , т. е. $4,9 \cdot 49 \approx 240$ г H_2SO_4 .

Для определения массы 1 л этого раствора необходимо его объем умножить на плотность раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,15 \text{ г/мл} = 1150 \text{ г}.$$

Процентную концентрацию раствора находим из пропорции:

в 1150 г р-ра содержится 240 г H_2SO_4 ;

в 100 г р-ра содержится x г H_2SO_4 ,

откуда $x = 2400/115 = 20,9 \%$.

5.2. Рассчитайте процентную концентрацию 0,5 М раствора сульфата магния с плотностью $\rho = 1,13$ г/мл.

Решение. Масса растворенного вещества

$$m_{\text{MgSO}_4} = 0,5 \cdot M_{\text{MgSO}_4} = 0,5 \cdot 120 = 60 \text{ г.}$$

Масса раствора

$$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,13 \text{ г/мл} = 1130 \text{ г.}$$

Следовательно, процентная концентрация раствора равна

$$(m_{\text{MgSO}_4} \cdot 100)/m_{\text{р-ра}} = 600/113 = 5,3\%.$$

5.3. В 125 г воды растворили 80 г сульфата меди (II). Рассчитайте: а) процентную концентрацию; б) моляльную концентрацию; в) мольную долю растворенного вещества в полученном растворе.

Решение. а) Для нахождения процентной концентрации воспользуемся пропорцией:

в 205 г р-ра содержится 80 г CuSO_4 ;

в 100 г р-ра содержится x г CuSO_4 ,

откуда $x = 800/205 = 39\%$ CuSO_4 .

б) Моляльность раствора определяется числом молей растворенного вещества, приходящимся на 1 кг растворителя, поэтому в нашем случае имеем:

на 0,125 кг H_2O приходится 80 г CuSO_4 ;

на 1 кг H_2O приходится y г CuSO_4 ,

откуда $y = 80/0,125 = 640$ г/кг H_2O .

Учитывая, что $M_{\text{CuSO}_4} = 160$ г/моль, получим, что моляльность раствора $C_{m\text{CuSO}_4} = 640/160 = 4$ моль/кг H_2O .

в) Мольная доля растворенного вещества показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на суммарное число молей растворенного вещества и растворителя. В нашем случае число молей CuSO_4 равно $80/160 = 0,5$ моль, а число молей H_2O равно: $125/18 = 6,9$ моль. Следовательно, мольная доля CuSO_4 равна

$$x = 0,5/(0,5 + 6,9) = 0,07.$$

5.4. Определите молярность и нормальность 70%-ного раствора H_2SO_4 плотностью 1,6 г/мл.

Решение. Молярность данного раствора определяется числом молей (нормальность – числом грамм-эквивалентов) серной кислоты, содержащимся в 1 л раствора. Для того чтобы определить число молей (грамм-эквивалентов) H_2SO_4 , нужно ее массу разделить на массу одного моля (грамм-эквивалента).

Масса раствора равна произведению объема раствора на плотность раствора; если же массу раствора умножить на процентное содержание C серной кислоты в растворе, то получим массу растворенной серной кислоты:

$$\begin{aligned} m_{\text{р-ра}} &= V \cdot \rho; \\ m_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= m_{\text{р-ра}} \cdot C. \end{aligned}$$

Учитывая, что масса грамм-эквивалента H_2SO_4 в два раза меньше массы ее моля (ибо H_2SO_4 – двухосновная кислота), окончательно имеем:

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1000 \text{ мл} \cdot 1,6 \text{ г/мл} \cdot 0,7}{98} = 11,4 \text{ моль/л};$$

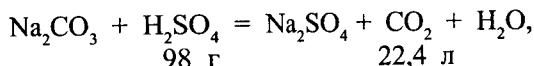
$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1000 \text{ мл} \cdot 1,6 \text{ г/мл} \cdot 0,7}{49} = 22,8 \text{ г-экв/л}.$$

5.5. Какой объем 0,25 н. раствора H_2SO_4 следует добавить к раствору Na_2CO_3 для получения 8 л CO_2 при температуре 300 К и давлении 104 кПа?

Решение. Вначале, используя уравнение Клапейрона, приведем объем CO_2 к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{104 \cdot 8 \cdot 273}{101,3 \cdot 300} = 7,47 \text{ л}.$$

Как следует из уравнения реакции



для получения 22,4 л CO_2 расходуется по одному молю Na_2CO_3 и H_2SO_4 , поэтому можно составить пропорцию:

для получения 22,4 л CO_2 расходуется 98 г H_2SO_4 ;

для получения 7,47 л CO_2 расходуется x г H_2SO_4 ,

$$\text{откуда } x = \frac{7,47 \cdot 98}{22,4} = 32,6 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Определим, в каком объеме 0,25 н. раствора H_2SO_4 будут содержаться необходимые для реакции 32,6 г H_2SO_4 :

в 1000 мл 0,25 н. р-ра содержится $(0,25 \cdot 49)$ г H_2SO_4 ;

в y мл 0,25 н. р-ра содержится 32,6 г H_2SO_4 ,

$$\text{откуда } y = \frac{1000 \cdot 32,6}{0,25 \cdot 49} = 2660 \text{ мл} = 2,66 \text{ л.}$$

5.6. Смешали 3 л 0,1 М раствора H_3PO_4 с 2 л 9%-ного раствора этой кислоты плотностью 1,05 г/см³. Вычислите нормальность полученного раствора.

Решение. Исходя из того, что искомая величина определяется числом грамм-эквивалентов H_3PO_4 , содержащимся в 1 л раствора, подсчитаем общую массу кислоты в $2 + 3 = 5$ л полученного раствора:

$$\begin{aligned} m &= (3 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} \cdot 98 \text{ г/моль}) + \\ &+ (2000 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} \cdot 0,09) = 218,4 \text{ г.} \end{aligned}$$

Следовательно, масса растворенного вещества в 1 л раствора равна $\frac{1}{5} \cdot 218,4 = 43,7$ г H_3PO_4 , откуда, с учетом того, что масса 1 г-эquiv H_3PO_4 в 3 раза меньше ее молярной массы, следует, что нормальность раствора равна

$$N_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{\text{масса } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ в 1 л р-ра}}{\text{масса 1 г-эquiv } \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{43,7}{32,7} = 1,34 \text{ г-эquiv/л.}$$

5.7. Какой объем 1 н. раствора H_2SO_4 можно приготовить из 259 мл 70 % раствора этой кислоты плотностью 1,62 г/мл? Какой объем воды для этого понадобится?

Решение. Определим сначала массу H_2SO_4 в 259 мл данного раствора:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 259 \text{ мл} \cdot 1,62 \text{ г/мл} \cdot 0,7 = 293,7 \text{ г.}$$

Затем составляем пропорцию:

в 1000 мл 1 н. р-ра H_2SO_4 содержится 49 г H_2SO_4 ;
в x мл 1 н. р-ра H_2SO_4 содержится 293,7 г H_2SO_4 ,

$$\text{откуда } x = \frac{1000 \cdot 293,7}{49} = 5994 \text{ мл},$$

т. е. из имеющегося количества кислоты можно приготовить ~ 6 л ее 1 н. раствора, для чего потребуется прибавить $(5994 - 259) = 5735$ мл дистиллированной воды.

5.8. Рассчитайте объем 2 н. раствора нитрата серебра, израсходованного на полное осаждение бромида серебра из 120 мл 3 М раствора бромида кальция.

Решение. Учитывая, что нормальность 3 М раствора CaBr_2 равна 6 г-экв/л (ибо грамм-эквивалент CaBr_2 равен $1/2$ моля CaBr_2), воспользуемся математическим выражением, вытекающим из закона эквивалентов: $V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{CaBr}_2} N_{\text{CaBr}_2}$, откуда $V_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{CaBr}_2} N_{\text{CaBr}_2} / N_{\text{AgNO}_3} = 120 \cdot 6/2 = 360$ мл.

5.9. Вычислите температуру затвердевания раствора, содержащего 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 250 г воды.

Решение. Согласно следствию из закона Рауля, понижение температуры затвердевания данного раствора прямо пропорционально моляльной концентрации глюкозы:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

где $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая постоянная растворителя, чье значение для воды составляет 1,86; C_m — молярная концентрация раствора, т. е. число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

Учитывая, что масса 1 моля глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ равна 180 г, рассчитаем моляльность данного раствора, для чего определим массу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, приходящуюся на 1000 г H_2O :

в 250 г воды содержится 45 г глюкозы;

в 1000 г воды содержится x г глюкозы,

$$\text{откуда } x = \frac{1000 \cdot 45}{250} = 180 \text{ г } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6,$$

т. е. моляльность раствора равна единице.

Рассчитаем понижение температуры затвердевания раствора:

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot 1 = 1,86 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Таким образом, температура затвердевания данного раствора равна

$$T_3 = 0 - \Delta T_3 = 0 - 1,86 = -1,86 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

5.10. В 250 г воды растворено 1,6 г некоторого неэлектролита. Раствор затвердевает при $-0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Чему равна молекулярная масса растворенного вещества?

Решение. Из условия задачи следует, что в 1000 г воды растворено $1,6 \cdot 4 = 6,4$ г неэлектролита, что составляет $\frac{6,4}{M}$ молей, где M – масса 1 моля данного вещества.

Определим понижение температуры затвердевания этого раствора:

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,2) = 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_m = K_{\text{кр}} \cdot \frac{6,4}{M},$$

откуда $M = \frac{K_{\text{кр}} \cdot 6,4}{\Delta T_3} = \frac{1,86 \cdot 6,4}{0,2} = 59,5 \text{ г}$, т. е. молекулярная масса равна 59,5.

5.11. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура кипения бензола повысилась на $0,82 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Из скольких атомов состоят молекулы серы в растворе?

Решение. Рассчитаем массу серы в 1000 г бензола:

в 40 г бензола содержится 3,24 г серы;

в 1000 г бензола содержится x г серы,

откуда $x = \frac{1000 \cdot 3,24}{40} = 81 \text{ г}$, что составляет $\frac{81}{M}$ молей серы, где M – масса 1 моля серы.

Учитывая, что эбуллиоскопическая постоянная для бензола равна 2,57, имеем

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot \frac{81}{M},$$

откуда $M = \frac{2,57 \cdot 81}{0,82} = 256 \text{ г/моль}$.

Так как атомная масса серы равна 32, то молекула серы в растворе состоит из $\frac{256}{32} = 8$ атомов.

5.12. Определите процентную концентрацию раствора сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в воде, если температура его затвердевания равна $-0,44$ °С.

Решение. Понижение температуры затвердевания раствора равно

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ °С.}$$

Учитывая, что масса 1 моля $C_{12}H_{22}O_{11}$ равна 342 г, определим массу растворенного вещества m в 1000 г воды:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot \frac{m}{342},$$

$$\text{откуда } m = \frac{\Delta T_3 \cdot 342}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,44 \cdot 342}{1,86} = 81 \text{ г.}$$

Таким образом, 81 г сахарозы приходится на $(1000 + 81) = 1081$ г раствора; следовательно, для нахождения процентной концентрации раствора можно составить пропорцию:

в 1081 г раствора содержится 81 г сахарозы;

в 100 г раствора содержится x г сахарозы,

$$\text{откуда } x = \frac{100 \cdot 81}{1086} = 7,5\%.$$

5.13. Определите, в каком объеме воды необходимо растворить 13,8 г неэлектролита ($M_r = 92$), чтобы раствор кипел при $100,156$ °С.

Решение. Рассчитаем моляльность раствора:

$$C_m = \Delta T_{\text{кип}} / K_{\text{жб}} = 0,156 / 0,52 = 0,3 \text{ моль/кг } H_2O,$$

т. е. на 1 кг воды приходится $0,3 \cdot 92 = 27,6$ г растворенного вещества.

С учетом того, что плотность воды равна 1 г/мл, составим следующую пропорцию:

в 1000 мл воды содержится 27,6 г растворенного вещества;

в x мл воды содержится 13,8 г растворенного вещества,

$$\text{откуда } x = 13,8 \cdot 1000 / 27,6 = 500 \text{ мл, или } 0,5 \text{ л.}$$

5.14. Определите моляльность водного раствора неэлектролита, кипящего при той же температуре, что и раствор 8,6 г другого неэлектролита ($M_r = 344$) в 250 г воды.

Решение. Поскольку повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ для обоих растворов одинаково, то одинакова и моляльная концентрация этих растворов. Таким образом, решение задачи сводится к нахождению моляльности второго раствора:

на 0,25 кг воды приходится 8,6 г растворенного вещества;

на 1 кг воды приходится x г растворенного вещества,

откуда $x = 8,6/0,25 = 34,4$ г, или $34,4/344 = 0,1$ моль/кг H_2O .

5.15. Определите молярность водного раствора сульфата меди (II), в 20 мл которого содержится 16 г CuSO_4 .

(Ответ: 5 моль/л)

5.16. Определите нормальность 76,6%-ного водного раствора серной кислоты с плотностью 1,6 г/мл.

(Ответ: 25 г-экв/л)

5.17. Определите процентную концентрацию 7 н. раствора гидроксида калия с плотностью 1,3 г/мл.

(Ответ: 30%)

5.18. Определите молярность раствора соляной кислоты, если в 1 л раствора можно растворить 65,4 г цинка.

(Ответ: 2 моль/л)

5.19. На нейтрализацию 100 мл раствора, содержащего в 1 л 56 г щелочи, израсходовано 50 мл 2 н. раствора кислоты. Определите эквивалентную массу щелочи.

(Ответ: 56 г/экв)

5.20. Для нейтрализации 25 мл 4 н. раствора щелочи потребовалось 50 мл серной кислоты. Сколько граммов этой кислоты содержится в 1 л раствора?

(Ответ: 98 г/л)

5.21. Из 200 г 20%-ного раствора серной кислоты выпариванием удалили 100 г воды. Определите процентную концентрацию оставшегося раствора.

(Ответ: 40%)

5.22. Сколько граммов 30%-ного раствора хлорида натрия нужно добавить к 30 г воды, чтобы получить 10%-ный раствор?

(Ответ: 15 г)

5.23. Какую массу (кг) 20%-ного раствора гидроксида калия надо добавить к 1 кг 50%-ного раствора для получения 25%-ного раствора?

(Ответ: 5 кг)

5.24. Какой объем (мл) 0,1 н. раствора можно приготовить из 8 мл 0,75 н. раствора этой кислоты?

(Ответ: 60 мл)

5.25. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в 1 л 12 г щелочи, израсходовано 12 мл 0,5 н. раствора кислоты. Рассчитайте эквивалентную массу щелочи.

(Ответ: 40 г/экв)

5.26. В каком объеме воды (л) растворено 70 г неэлектролита с молекулярной массой 70, если раствор затвердевает при температуре $-1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(Ответ: 1 л)

5.27. Раствор 60 г неэлектролита в 2000 г воды затвердевает при температуре $-1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какова молекулярная масса растворенного вещества?

(Ответ: 30)

5.28. Сколько молей неэлектролита растворено в 2000 г воды, если раствор затвердевает при температуре $-0,93\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(Ответ: 1 моль)

5.29. 4 г неэлектролита растворено в 500 г воды. Какова молекулярная масса растворенного вещества, если этот раствор кипит при $100,052\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(Ответ: 80)

5.30. В каком количестве воды (г) надо растворить 0,5 г неэлектролита с молекулярной массой 32, чтобы получить раствор с температурой затвердевания $-1,45\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(Ответ: 20 г)

ГЛАВА 6

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Понижение давления пара ΔP , понижение температуры затвердевания ΔT_z и повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ водных растворов солей, кислот и оснований, определенные экспериментально, всегда больше, чем вычисленные на основании закона Рауля. Например, вычисленное понижение температуры затвердевания для децимолярного раствора NaCl равно

$$\Delta T_z = K_{\text{кр}} \cdot C_m = 0,186 \text{ К.}$$

Действительное же понижение затвердевания этого раствора равно 0,361 К, т. е. почти в два раза больше.

Водные растворы солей, кислот и оснований обнаруживают еще одну особенность: они проводят электрический ток. Поэтому указанные вещества называются *электролитами* в отличие от *неэлектролитов* – веществ, растворы которых не проводят электрического тока.

Изучая свойства растворов, шведский ученый С. Аррениус пришел к заключению, что понижение температуры затвердевания и повышение температуры кипения водных растворов солей, кислот и оснований и их электропроводность объясняются диссоциацией молекул электролитов на положительно и отрицательно заряженные ионы. Эти ионы, находящиеся в непрерывном движении, и обуславливают электропроводность растворов.

Так как при электролитической диссоциации из одной молекулы образуется два и более ионов, то общее число частиц в растворе увеличивается, поэтому понижение температуры затвердевания и повышение температуры кипения раствора электролита оказываются большими, чем у растворов неэлектролитов такой же концентрации.

Чтобы применить закон Рауля к растворам электролитов, в уравнения, выражающие зависимость свойств раствора от его концентрации, вводится поправочный множитель, который называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* и обозначается через i :

$$\begin{aligned}\Delta T_z &= i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m; \\ \Delta T_{\text{кип}} &= i \cdot K_{\text{зб}} \cdot C_m.\end{aligned}$$

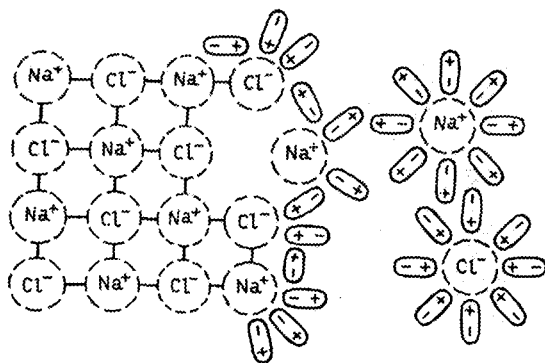


Рис. 6.1. Схема растворения соли

Диссоциация молекул электролита на ионы протекает при участии молекул растворителя. На рис. 6.1 схематически изображен процесс распада кристалла хлорида натрия на ионы: полярные молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами к ионам Na^+ , а положительными – к ионам Cl^- . Непрерывное движение молекул воды приводит к отрыву ионов Na^+ и Cl^- от поверхности кристалла, причем перешедшие в раствор ионы гидратированы, т. е. связаны с молекулами воды.

Ионы, находящиеся в растворе, отличаются от ионов в кристалле электролита. Например, безводный сульфат меди CuSO_4 , состоящий из ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} , имеет белый цвет. При растворении в воде ионы Cu^{2+} присоединяют по четыре молекулы воды, в результате образуются гидратированные ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, имеющие голубую окраску.

Ослабление связей между ионами в кристаллической решетке за счет взаимодействия их с диполями растворителя хорошо согласуется с законом Кулона:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

где F – сила взаимодействия между ионами; e_1 и e_2 – заряды ионов; r – расстояние между центрами ионов в кристаллической решетке; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Величина ϵ показывает, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в пустоте.

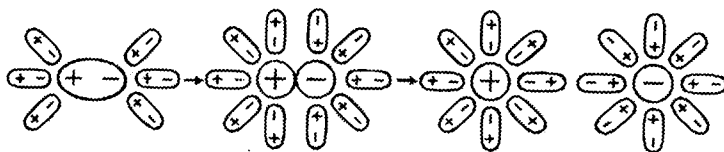


Рис. 6.2. Схема диссоциации полярной молекулы HCl на ионы

Чем больше полярность молекул растворителя, тем больше его способность ослаблять при сольватации ионные связи в кристаллической решетке. Например, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$; это значит, что в воде силы притяжения между ионами в 81 раз меньше, чем в пустоте. В растворителях, имеющих незначительную величину диэлектрической проницаемости, например в сероуглероде CS_2 ($\epsilon = 2,6$), бензоле C_6H_6 ($\epsilon = 2,3$), электролиты не распадаются на ионы.

Распаду на ионы подвергаются также молекулы с ковалентной связью. На рис. 6.2 схематически показана диссоциация молекулы HCl : под воздействием диполей воды общая пара электронов переходит к атому хлора, в результате полярная связь превращается в ионную, и молекулы HCl распадаются на два гидратированных иона.

6.1. Классификация веществ на сильные и слабые электролиты

Различают сильные и слабые электролиты.

К *сильным* электролитам относятся:

- 1) почти все соли (кроме CdCl_2 , HgCl_2 и некоторых других);
- 2) большинство минеральных кислот (например, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4);
- 3) основания щелочных и щелочноземельных металлов.

К *слабым* электролитам относятся:

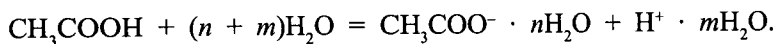
- 1) почти все органические кислоты;
- 2) некоторые минеральные кислоты (например, H_2CO_3 , H_2S , HCN , HNO_2 , HClO , H_3BO_3 , H_3AsO_3);
- 3) гидроксиды почти всех металлов (за исключением щелочных и щелочноземельных металлов), а также гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

К слабым электролитам относится также вода.

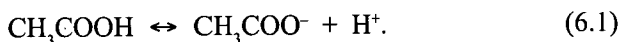
Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы, по крайней мере в достаточно разбавленных растворах. Молекулы слабых электролитов распадаются на ионы в незначительной мере, т. е. процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым.

6.2. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда

Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты, относящейся к слабым электролитам. С учетом физико-химического взаимодействия между молекулами и ионами растворенного вещества и полярными молекулами растворителя процесс диссоциации уксусной кислоты в воде будет протекать следующим образом:



Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнении химической реакции сольватированные ионы обычно записывают в виде $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot aq$ и $\text{H}^+ \cdot aq$, или CH_3COO^- и H^+ :



Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован степенью электролитической диссоциации α и константой электролитической диссоциации K_d .

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. Иными словами, α – это доля молекул электролита, распавшихся на ионы, поэтому α измеряют в долях единицы или процентах. Например, в 1 л децимолярного раствора уксусной кислоты только 0,00136 моля диссоциировано на ионы, следовательно, $\alpha = 0,00136/0,1 = 0,0136$, или 1,36%.

Степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации электролита в растворе, принимая максимальное значение $\alpha = 1$

в бесконечно разбавленном растворе. К увеличению α приводит и нагревание раствора.

Степень диссоциации слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах (с концентрацией порядка 0,1 н.) не превышает нескольких процентов. В растворах сильных электролитов она измеряется десятками процентов (табл. 6.1). Как следует из этой таблицы, деление электролитов на сильные и слабые является достаточно условным (у сильных электролитов $\alpha > 30\%$, у слабых электролитов $\alpha < 3\%$).

Пусть температура, при которой протекает обратимая реакция электролитической диссоциации уксусной кислоты, постоянна. Тогда в данной системе наступает равновесие, и концентрации непродиссоциировавших молекул CH_3COOH , а также

Таблица 6.1. Степень и константа диссоциации некоторых кислот в их децинормальных растворах при 18 °С

Название кислоты	Формула	α , %	K_d
Азотная	HNO_3	92	—
Соляная	HCl	91	—
Бромоводородная	HBr	90	—
Иодоводородная	HI	90	—
Серная	H_2SO_4	58	—
Фосфорная	H_3PO_4	27	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$
Сернистая	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Фтороводородная	HF	8,5	$K = 7,2 \cdot 10^{-4}$
Азотистая	HNO_2	6,4	$K = 4 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	4,2	$K = 1,76 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	CH_3COOH	1,3	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$
Угольная	H_2CO_3	0,17	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$
Сероводородная	H_2S	0,07	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$
Хлорноватистая	HClO	0,05	$K = 3,0 \cdot 10^{-8}$
Циановодородная	HCN	0,009	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$
Борная	H_3BO_3	0,007	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$

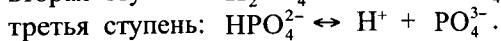
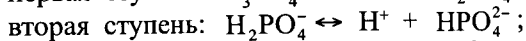
ионов CH_3COO^- и H^+ — продуктов диссоциации, становятся постоянными. Применяя к равновесию (6.1) понятие о константе равновесия, получим:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.2)$$

Константа равновесия K_d в данном случае называется **константой диссоциации**, поскольку она характеризует способность электролита диссоциировать на ионы: чем больше K_d , тем больше ионов в растворе.

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя (разные диэлектрические постоянные ϵ) и, как любая константа равновесия, от температуры, но не зависит от концентрации электролита, а поэтому является более общей характеристикой электролита, чем степень диссоциации.

Опыт показывает, что многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Так, диссоциацию ортофосфорной кислоты можно представить уравнениями:



Запишем выражения для констант диссоциации по каждой ступени (численные значения относятся к температуре 18 °C):

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-13}.$$

Всегда $K_1 > K_2 > K_3$, т. е. первичная диссоциация больше вторичной, вторичная больше третичной. Поэтому в растворах таких кислот в заметных количествах имеются только те ионы, которые образуются по первой ступени диссоциации.

Ясно также, что понятие константы диссоциации неприменимо к сильным электролитам, так как в растворах сильных электролитов отсутствует равновесие между молекулами и ионами (молекулы практически полностью распадаются на ионы). Численные значения констант диссоциации некоторых слабых кислот приведены в табл. 6.1.

Из уравнений (6.1) и (6.2) следует, что добавление одного из продуктов диссоциации, т. е. одноименного иона, будет смещать равновесие влево. Так, с увеличением концентраций ионов H^+ или CH_3COO^- возрастает и концентрация молекул CH_3COOH . Следовательно, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов подавляет диссоциацию электролита, а значит и уменьшает степень диссоциации α . Наоборот, введение всех иных ионов усиливает диссоциацию электролита и увеличивает α (введенные ионы облегчают разрыв недиссоциированных молекул на ионы).

Определим зависимость между константой диссоциации K_d , степенью диссоциации α и концентрацией раствора C для процесса (6.1). Пусть C – первоначальная, т. е. исходная концентрация уксусной кислоты, моль/л; α – степень ее диссоциации. Тогда $C\alpha$ – концентрация продиссоциированных молекул уксусной кислоты; $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$ – концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты. Поскольку из 1 молекулы CH_3COOH образуется 1 ион H^+ и 1 ион CH_3COO^- , то $[H^+] = [CH_3COO^-] = C\alpha$. Подставляя эти значения в уравнение (6.2), получим

$$K_d = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (6.3)$$

Для слабого электролита при не слишком низкой концентрации степень диссоциации очень мала, и $1 - \alpha \approx 1$. Тогда $K = C\alpha^2$, откуда

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (6.4)$$

Выражения (6.3) и (6.4) характеризуют **закон разбавления Оствальда**, согласно которому степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации раствора, т. е. увеличивается с разбавлением раствора (отсюда название этого закона). Отметим, что в приводимой форме закон разбавления Оствальда применим для бинарных электролитов, каждая молекула которых диссоциирует на два иона.

6.3. Определение степени диссоциации электролита

Степень диссоциации электролита может быть определена методами криоскопии и эбуллиоскопии.

При растворении электролита в растворителе электролит диссоциирует на ионы, следовательно, число частиц в растворе больше, чем в случае растворения неэлектролита. Это обуславливает рост значений $\Delta T_{\text{кип}}$ и ΔT_3 (см. гл. 5), поскольку эти величины зависят только от числа частиц, находящихся в растворе (независимо от природы этих частиц). Таким образом, имеем

$$\frac{\Delta T_{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{теор}}} = \frac{\text{суммарное число молекул и ионов}}{\text{исходное число молекул}} = i,$$

где $\Delta T_{\text{эксп}}$ – понижение ΔT_3 или повышение $\Delta T_{\text{кип}}$ раствора, определенное опытным путем; $\Delta T_{\text{теор}}$ – то же, вычисленное на основе следствия из закона Рауля ($\Delta T = KC_m$) без учета диссоциации электролита; i – поправочный коэффициент, или изотонический коэффициент Вант-Гоффа (для растворов электролитов он всегда больше 1, для неэлектролитов $i = 1$).

Для того чтобы установить зависимость между i и степенью диссоциации α , введем следующие обозначения:

N – исходное число молекул электролита; n – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита. Тогда число распавшихся на ионы молекул равно $N \cdot \alpha$; число нераспавшихся молекул равно $N - N \cdot \alpha = N \cdot (1 - \alpha)$. Из числа распавшихся молекул образуется $N \cdot \alpha \cdot n$ ионов, следовательно, суммарное число молекул и ионов равно $N(1 - \alpha) + N \alpha n$. Таким образом, имеем

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + N \alpha n}{N}, \quad \text{откуда} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

$$\text{Поскольку } i = \frac{\Delta T_{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{теор}}}, \quad \text{то} \quad \alpha = \frac{\Delta T_{\text{эксп}} - \Delta T_{\text{теор}}}{\Delta T_{\text{теор}}(n - 1)},$$

т. е. для экспериментального определения степени диссоциации раствора электролита достаточно измерить понижение его T_3 или повышение $T_{\text{кип}}$ и рассчитать, зная моляльную концентрацию раствора C_m , величину $\Delta T_{\text{теор}}$.

6.4. Активность ионов и молекул

Молекулы сильных электролитов диссоциируют в водном растворе практически нацело. В этом случае концентрация ионов в растворе значительно больше, чем в растворах слабых электролитов. Между противоположно заряженными ионами действуют электростатические силы притяжения (у незаряженных частиц – межмолекулярные силы). В результате каждый ион окружается «ионной атмосферой», состоящей из ионов противоположного заряда, что уменьшает его подвижность. Межионные силы влияют на все свойства электролита, и ионы в реакциях проявляют себя так, будто их концентрация меньше действительной концентрации, определяемой аналитически.

Для учета влияния межионных сил введено понятие *активности*. *Активностью иона или молекулы* называется их концентрация, соответственно которой они действуют в химических реакциях. Например, активность ионов Na^+ и Cl^- в 1 М растворе NaCl равна 0,65 моль/л; это означает, что эти ионы действуют так, будто их концентрация равна не 1 моль/л, а 0,65 моль/л.

Активность обозначается буквой a и имеет ту же размерность, что и концентрация. Отношение активности a к концентрации C называется *коэффициентом активности*, т. е.

$$a/C = f, \quad \text{откуда} \quad a = f \cdot C.$$

Коэффициент активности определяется экспериментальным путем (чаще всего используются методы измерения ЭДС, измерения электропроводности и др.).

При $f < 1$ ионы в растворе находятся под взаимным влиянием, и $a < C$. Если же $f \approx 1$, то взаимодействие ионов практически отсутствует, и $a = C$. Это наблюдается в разбавленных растворах слабых электролитов и в очень разбавленных растворах сильных электролитов (концентрация 0,0001 М и ниже).

Употребляя активности вместо концентраций, выражение для константы диссоциации уксусной кислоты следует записывать так:

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (6.5)$$

или

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (6.6)$$

В этом случае константа диссоциации называется *термодинамической константой диссоциации*.

Коэффициент активности недиссоциированных молекул обычно принимают равным 1. Коэффициенты активности ионов слабого электролита близки к единице. Тогда K_a в уравнениях (6.5) и (6.6) будет с достаточной точностью равна K_d в уравнении (6.2).

В случае сильного электролита, например NaCl, молекулы в растворе отсутствуют. При хаотическом движении ионы Na^+ и Cl^- сближаются между собой и образуют «ионные пары», которые можно лишь условно считать недиссоциированными молекулами. В растворе сильного электролита концентрация ионных пар весьма незначительна, поэтому свойства его определяются главным образом концентрацией ионов.

Наличие в растворах сильных электролитов ионных пар (или так называемых квазимолекул*) позволяет говорить о *кажущейся* степени диссоциации (в отличие от слабых электролитов, для которых понятие степени диссоциации справедливо в полной мере).

Для правильного выражения закона действующих масс в его уравнение должны входить активности участвующих ионов и молекул, а не их концентрации. Тогда закон действующих масс будем применять как к слабым, так и к сильным электролитам. Например, для раствора KCl термодинамическая константа диссоциации может быть выражена следующим уравнением:

$$K_a = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{KCl}}} \quad \text{или} \quad K_a = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{K}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}{[\text{KCl}] \cdot f_{\text{KCl}}}$$

Другой количественной характеристикой растворов сильных электролитов является *ионность среды*, или *ионная сила J*, которая учитывает взаимодействие всех находящихся в растворе

* Приставка «квази» (от латинского *quasi* – «как будто», «будто бы») соответствует по значению словам «мнимый», «ненастоящий».

ионов. Теория показывает, что вклад каждого вида ионов в интенсивность электрического поля пропорционален концентрации ионов и квадрату их заряда, причем коэффициент пропорциональности равен $1/2$:

$$J = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N C_i z_i^2,$$

где C_1, C_2, \dots, C_i – молярная концентрация ионов; z_1, z_2, \dots, z_i – заряды ионов.

Так, ионная сила раствора, содержащего, например, смесь 0,5 моля CaCl_2 и 0,1 моля HCl , равна

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot [0,5 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2 + (2 \cdot 0,5 + 0,1) \cdot 1^2] = 1,6. \end{aligned}$$

Коэффициент активности f иона зависит от ионной силы J раствора: чем сильнее разбавлен раствор (т. е. чем меньше J), тем выше значение f , т. е. тем ближе активность к аналитической концентрации. Разбавленные растворы с одинаковой ионной силой имеют одинаковый коэффициент активности данного иона.

6.5. Водородный показатель pH

Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень малой степени диссоциирует на ионы:



Ионы водорода H^+ тотчас связываются с молекулами воды, образуя гидратированные ионы $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ (например, при $n = 2$ ион H_5O_2^+). Однако для простоты будем пользоваться уравнением (6.7) и пользоваться ионами H^+ , так как это не влияет на результаты наших рассуждений.

Применяя к обратимому процессу (6.7) понятие о константе диссоциации, получим

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (6.8)$$

где K_d – константа диссоциации воды, которую можно вычислить, например, по данным измерения электропроводности чистой воды. Так, при 22 °С величина $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как вода диссоциирована очень мало, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать величиной постоянной. Численное значение этой концентрации таково:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Уравнение (6.8) можно переписать следующим образом:

$$K_d \cdot [H_2O] = K_b = [H^+] \cdot [OH^-]. \quad (6.9)$$

Произведение двух постоянных величин K_d и $[H_2O]$ есть также постоянная величина, обозначаемая через K_b и называемая **ионным произведением воды**.

Подставляя численные значения K_d и $[H_2O]$ в уравнение (6.9), получим значение ионного произведения воды при 22 °С:

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (6.10)$$

Зависимость K_b от температуры иллюстрируется следующими данными:

$T, ^\circ\text{C}$	10	22	30	50	100
$K_b \cdot 10^{14}$	0,36	1,00	1,89	5,60	74,00

Таким образом, K_b есть величина постоянная лишь при определенной температуре, с повышением температуры численное значение K_b возрастает.

Из уравнения (6.9) следует, что поскольку произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов $[H^+] \cdot [OH^-]$ равно постоянной величине, то в любом водном растворе концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов не могут быть равными нулю. Всякий водный раствор содержит как ионы H^+ , так и ионы OH^- .

Для чистой воды концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$, так как из одной молекулы воды образуется один H^+ -ион и один OH^- -ион. Следовательно, концентрация этих ионов при 22 °С, выраженная в моль/л,

будет равна: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ моль/л, т. е. в 1 л чистой воды при 22 °С содержится 10^{-7} моль ионов H^+ (или $1 \cdot 10^{-7}$ г водородных ионов) и 10^{-7} моль ионов OH^- (или $17 \cdot 10^{-7}$ г гидроксид-ионов).

Если к чистой воде добавить кислоты, то значение $[H^+]$ превысит величину 10^{-7} , а $[OH^-]$ станет меньше 10^{-7} . Наоборот, в воде, к которой добавили щелочь, $[H^+] < 10^{-7}$, а $[OH^-] > 10^{-7}$. Однако, как бы ни менялись при этом концентрации ионов H^+ и OH^- , их произведение всегда останется равным 10^{-14} при 22 °С. Отсюда следует, что степень кислотности и степень щелочности раствора однозначно можно выразить с помощью концентрации одного из указанных ионов (обычно пользуются концентрацией H^+ -ионов).

Тогда для растворов:

нейтрального $[H^+] = 10^{-7}$;
 кислотного $[H^+] > 10^{-7}$;
 щелочного $[H^+] < 10^{-7}$.

На практике оперируют не абсолютным значением концентрации ионов водорода, а некоторой функцией от этой величины, называемой *водородным показателем*, или рН. Значение рН равно отрицательному десятичному логарифму концентрации водородных ионов:

$$pH = -\lg[H^+], \quad (6.11)$$

следовательно,

в нейтральной среде $pH = 7$;
 в кислотных растворах $pH < 7$;
 в щелочных растворах $pH > 7$.

Аналогично уравнению (6.11) концентрацию OH^- -ионов также можно выразить через показатель рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (6.12)$$

Наглядно шкалу рН можно выразить схемой:

	← Увеличение				Увеличение →										
рН	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Реакция	Сильно			Слабо			Нейтральная			Слабо			Сильно		
среды	кислотная						щелочная								

Крайние значения рН на этой схеме (рН = 0 и рН = 14) соответствуют концентрации ионов $[H^+]$ однонормального раствора сильной кислоты и однонормального раствора сильного основания соответственно. Раствор с концентрацией ионов $[H^+]$, превышающей 1 моль/л, имеет отрицательную величину, а раствор с концентрацией ионов $[H^+]$ меньше 10^{-14} моль/л имеет рН больше 14:

$[H^+]$	2,0	1,0	...	10^{-14}	$0,5 \cdot 10^{-14}$
рН	-0,3	0	...	14	14,3

Зная величину $[H^+]$, легко вычислить значение $[OH^-]$, а именно: $[OH^-] = K_b/[H^+]$. Еще более удобное выражение для вычислений получим, если прологарифмируем уравнение ионного произведения воды:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg K_b = \lg 10^{-14}.$$

Изменив знаки на обратные, получим:

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_b = -\lg 10^{-14},$$

откуда $pH + pOH = 14$ (при 22 °C).

Многие химические реакции протекают при строго определенной величине рН среды. Наличие в растворе избытка ионов H^+ или OH^- может не только ускорить или замедлить протекание реакции, но и изменить ее направление. Большое значение рН имеет и в биологических процессах. Так, у крови рН = 7,4 (слабощелочная среда), у желудочного сока рН = 1,7 (сильнокислотная среда), у слюны рН = 6,9 (слабокислотная среда), у слез рН = 7 (нейтральная среда).

Опыт показывает, что в водных растворах кислот и оснований равновесные концентрации ионов водорода и гидроксила могут составлять большие величины, поэтому ионное произведение воды должно выражаться формулой $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K'_b$, где a_{H^+} , a_{OH^-} — соответственно активности ионов H^+ и OH^- ; K'_b — истинная константа; ее значение не зависит от величины ионной силы в растворе.

Так как $a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+}$, $a_{OH^-} = [OH^-] \cdot f_{OH^-}$, то окончательно имеем

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \frac{K'_b}{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}.$$

Следовательно,

$$K_b = \frac{K'_b}{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}},$$

где f_{H^+} и f_{OH^-} – коэффициенты активности.

В химически чистой воде, в которой равновесные концентрации ионов водорода и гидроксидов чрезвычайно малы и составляют лишь 10^{-7} моль/л, $f_{H^+} = f_{OH^-} = 1$, следовательно,

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_b = K'_b.$$

При точных расчетах следует иметь в виду, что экспериментальные методы, применяемые для определения $[H^+]$ и рН, дают возможность измерять не концентрацию ионов, а их активность и соответственно p_aH :

$$p_aH = -\lg a_{H^+} = \lg \frac{1}{a_{H^+}}.$$

Следует также иметь в виду, что и неэлектролиты, к которым относится большинство органических веществ, способны оказывать влияние на концентрацию ионов водорода в водных растворах. Например, этиловый спирт имеет слабокислотную реакцию $pH \approx 5,5$, а его водный раствор – слабощелочную, достигая $pH \approx 8,5$ при концентрации около 70% (об.) C_2H_5OH . Благодаря этому спирт способен смещать кислотно-основное равновесие растворов соляной кислоты, концентрация которых близка к концентрации кислоты в желудочном соке. Нарушение же кислотности желудочного сока, как известно, отрицательно влияет на здоровье человека.

Одним из наиболее простых методов определения рН раствора является метод, основанный на изменении цвета индикаторов. **Индикаторы** – это слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и ионы – продукты их диссоциации – имеют различную окраску.

При изменении кислотности раствора каждый индикатор изменяет свой цвет в определенной области значений рН, которая называется **областью перехода** (или **интервалом**) данного индикатора. Форма индикатора, в которой он существует в

растворе при значениях рН, меньших области перехода, называется его *кислотной формой*. Форма, в которой индикатор существует при значениях рН, больших области перехода, называется *щелочной формой*.

В табл. 6.2 приведена характеристика некоторых наиболее употребительных индикаторов, области перехода которых охватывают всю шкалу значений рН (от 1 до 14).

Определение рН раствора с помощью индикаторов производится следующим образом. В пробирку с небольшим количеством исследуемого раствора вводят несколько капель какого-либо индикатора, например лакмоида – индикатора, меняющего свою окраску от красной до синей в интервале рН от 4,4 до 6,4 (см. табл. 6.2). Если исследуемый раствор окрасится в красный цвет, это будет означать, что рН раствора находится в области рН, соответствующей

Таблица 6.2. Характеристика важнейших индикаторов

Индикатор	Интервал индикатора	Окраска индикатора		
		Кислотная форма	В области перехода	Основная форма
Малахитовый зеленый	0,13...2,0	Желтая	Зеленоватая	Голубовато-зеленая
Метиловый фиолетовый	0,13...0,5	Желтая	Зеленоватая	Зеленая
	1,0...1,5	Зеленая	Голубоватая	Синяя
	2,0...3,0	Синяя	Лиловая	Фиолетовая
Тимоловый синий	1,2...2,8	Красная	Оранжевая	Желтая
Тропеолин 00	1,4...3,2	Красная	Оранжевая	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1...4,4	Красная	Оранжевая	Оранжево-желтая
Метиловый красный	4,2...6,3	Красная	Оранжевая	Желтая
Лакмоид	4,4...6,4	Красная	Фиолетовая	Синяя
Ализарин	5,6...6,8	Желтая	Зеленоватая	Фиолетовая
Нейтральный красный	6,8...8,0	Красная	Оранжевая	Янтарно-желтая
Фенолфталеин	8,2...10,0	Бесцветная	Розоватая	Малиновая
Тимолфталеин	9,4...10,6	Бесцветная	Голубоватая	Синяя
Ализариновый желтый	10,1...12,1	Желтая	Оранжевая	Красная
Индигокармин	11,6...14,0	Синяя	Зеленоватая	Желтая
Малахитовый зеленый	11,5...13,2	Голубовато-зеленая	Зеленоватая	Бесцветная

щей кислотной форме лакмоида, т. е. $\text{pH} < 4,4$, и необходимо уточнить pH данного раствора уже с помощью метилового оранжевого, меняющего свою окраску от красной до оранжево-желтой в интервале pH 3,1...4,4. Допустим, что метиловый оранжевый дал красную окраску, тогда $\text{pH} < 3,1$, и следующим подходящим индикатором может оказаться тимоловый синий с интервалом перехода 1,2...2,8. Если тимоловый синий даст желтую окраску, соответствующую его основной форме, то это будет означать, что $\text{pH} > 2,8$. Следовательно, искомое значение $\text{pH} = (3,1 + 2,8) / 2 \approx 3,0$. Таким образом, определение pH заканчивается при попадании на границу областей перехода двух индикаторов.

В химической практике для оценки приближенного значения pH большое применение нашли так называемые *универсальные* индикаторы, представляющие собой смеси нескольких индикаторов, которые изменяют свои цвета в широких пределах шкалы pH . Так, универсальный индикатор, в состав которого входят тринитробензол, фенолфталеин, крезолфталеин, метилоранж и пентаметилоксиловый красный, может быть использован в границах pH от 1,2 до 12,7. Наконец, водородный показатель можно просто и удобно определять с помощью так называемых *индикаторных бумажек* — полосок специальной бумаги, содержащих ряд индикаторных красок. Индикаторная бумажка, смоченная исследуемым раствором, приобретает характерную окраску, которую затем сравнивают с эталонами цветов pH .

В производственных условиях pH растворов определяют чаще всего с помощью приборов pH -метров, которые позволяют измерять значение pH с высокой точностью.

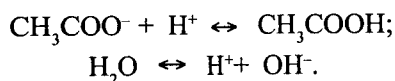
В заключение отметим, что наряду с экспериментальными способами оценки pH большое значение имеют расчетные методы определения этой величины. Соответствующие примеры рассмотрены в последнем разделе настоящей главы.

6.6. Гидролиз солей

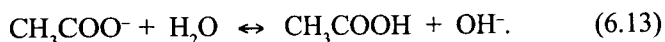
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и, как следствие этого, к изменению pH среды.

Например, при растворении в воде ацетата натрия CH_3COONa реакция раствора становится щелочной ($\text{pH} > 7$). Изменение pH ра-

створа объясняется следующим образом. В растворе ионы соли CH_3COO^- и Na^+ сосуществуют с ионами водорода и гидроксид-ионами, образующимися в небольшом количестве при диссоциации молекул воды. При этом ионы Na^+ не могут связывать ионы OH^- в молекулы NaOH , так как NaOH является сильным электролитом. Что же касается ацетат-ионов, то они связывают H^+ -ионы с образованием молекул слабого электролита – уксусной кислоты, чья диссоциация подавлена присутствием одноименных ионов CH_3COO^- , в результате чего новые молекулы H_2O диссоциируют на H^+ -ионы и OH^- -ионы. Оба эти процесса (связывание H^+ -ионов с образованием CH_3COOH и диссоциация новых молекул воды) протекают до тех пор, пока не установится их равновесие:



Суммируя оба эти уравнения, получаем уравнение гидролиза соли в ионном виде:



Гидролиз этой соли идет по аниону. Уравнение (6.13) показывает, что в результате гидролиза соли накапливаются OH^- -ионы, а потому раствор имеет щелочную реакцию.

Применяя к обратимому процессу (6.13) понятие о константе равновесия и считая температуру постоянной, получаем

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Так как концентрация молекул воды в растворе соли является практически постоянной величиной (ибо H_2O весьма незначительно диссоциирует на ионы), то, объединяя величину $[\text{H}_2\text{O}]$ с величиной константы равновесия K и обозначая их произведение через K_r (так называемую константу гидролиза), получаем

$$K_r = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Далее, поскольку концентрация OH^- -ионов равна $[\text{OH}^-] = K_b/[\text{H}^+]$ (из выражения ионного произведения воды), то, подставляя это зна-

чение в выражение для константы гидролиза, будем иметь

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_v}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Но поскольку

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{\text{кисл}}},$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации слабой кислоты, образовавшейся в результате гидролиза соли, то окончательно имеем

$$K_r = K_v/K_{\text{кисл}}. \quad (6.14)$$

Уравнение (6.14) является выражением для константы гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Из уравнения (6.14) следует, что чем слабее образующаяся при гидролизе кислота (т. е. чем меньше ее константа диссоциации), тем глубже протекает гидролиз соли.

В количественном отношении гидролиз соли характеризуется *степенью гидролиза* h , под которой понимают отношение частиц, подвергшихся гидролизу, к общему числу данных частиц.

Выведем, например, выражение для степени гидролиза ацетата натрия (см. уравнение 6.13). Пусть начальная концентрация соли, а значит и ацетат-ионов (ибо соль — сильный электролит и полностью диссоциирует на ионы) равна C , а степень гидролиза h . Тогда в момент равновесия равновесные концентрации примут следующие значения:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - Ch = C(1 - h);$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = Ch; \quad [\text{OH}^-] = Ch.$$

Подставляя эти значения в выражение для константы гидролиза, получим

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1 - h)} = \frac{K_v}{K_{\text{кисл}}},$$

или

$$\frac{Ch^2}{1 - h} = \frac{K_v}{K_{\text{кисл}}}.$$

Далее, учитывая, что для многих солей степень гидролиза величина небольшая (обычно $h < 0,01$), с известным приближением можно принять, что $1 - h = 1$. Тогда последнее уравнение примет вид:

$$Ch^2 = \frac{K_v}{K_{\text{кисл}}} \quad \text{и} \quad h = \sqrt{\frac{K_v}{CK_{\text{кисл}}}}. \quad (6.15)$$

Из уравнения (6.15) следует, что степень гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, тем больше: 1) чем больше K_v , т. е. чем выше температура (так как K_v резко возрастает с ростом температуры); 2) чем меньше концентрация раствора соли, т. е. чем больше разбавлен раствор; 3) чем меньше $K_{\text{кисл}}$, т. е. чем слабее кислота, которая образуется в результате гидролиза соли.

Таким образом, степень гидролиза зависит, прежде всего, от химической природы соли. *Чем слабее кислота и основание, образующие соль, тем полнее сдвинуто равновесие гидролиза соли вправо и, следовательно, больше степень гидролиза.* Например, в децимолярном растворе степень гидролиза цианида натрия NaCN равна 1,2%, а ацетата натрия CH_3COONa — только 0,007%, так как константа диссоциации синильной кислоты значительно меньше константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}, \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad (\text{см. табл. 6.1}).$$

Как уже отмечалось, при повышении температуры усиливается диссоциация воды, т. е. увеличивается концентрация ионов H^+ и OH^- , поэтому степень гидролиза возрастает. Например, увеличение степени гидролиза хлорида хрома CrCl_3 в сантимолярном растворе с повышением температуры характеризуют следующие данные:

$T, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
$h, \%$	4,6	9,4	17,0	28,0	40,0

Увеличение степени гидролиза соли при разбавлении раствора можно проследить на примере раствора карбоната натрия Na_2CO_3 :

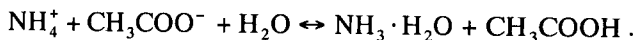
$C, \text{ моль/л}$	0,1	0,01	0,001
$h, \%$	4,8	11,63	34,0

Таким образом, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить ее раствор и нагреть его.

К аналогичному выводу можно прийти, анализируя сходное с уравнением (6.15) выражение для степени гидролиза солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. К последним относится, например, хлорид аммония NH_4Cl , сокращенное ионное уравнение гидролиза которого выглядит следующим образом (гидролиз идет по катиону):



Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (например, ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), идет и по катиону, и по аниону:



Здесь одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды, с образованием и слабой кислоты, и слабого основания.

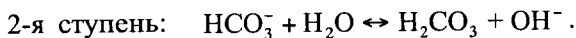
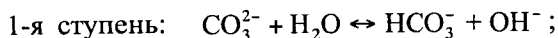
Легко показать, что гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, протекает в значительной степени и *от разбавления не зависит* (в выражение степени гидролиза не входит концентрация раствора C):

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}}.$$

В этом случае рН водных растворов солей будет либо немного больше 7, либо немного меньше 7, либо равно 7, т. е. реакция среды будет либо слабокислотной, если основание слабее кислоты, либо слабощелочной, если кислота слабее основания, либо нейтральной, если кислота и основание одинаково слабые. Так, для рассматриваемого раствора $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$, а $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, т. е. раствор ацетата аммония будет практически нейтральным.

Из указанного выше вытекает, что соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием (например, хлорид натрия NaCl) гидролизу не подвергаются, и значение рН водных растворов таких солей равно 7.

Следует иметь в виду, что гидролиз солей многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает ступенчато. Так, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 может быть выражен уравнениями:



Константа гидролиза в первом случае составляет

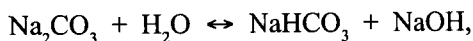
$$K_{r(1)} = \frac{K_b}{K_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-11}} \approx 2 \cdot 10^{-4}.$$

Константа гидролиза во втором случае составляет

$$K_{r(2)} = \frac{K_b}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^{-8}.$$

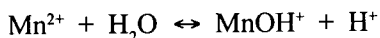
Отсюда следует, что гидролизом по второй ступени по сравнению с первой можно пренебречь. К этому же выводу мы приходим, учитывая, что образовавшиеся по первой ступени ионы OH^- , смещая равновесие гидролиза по второй ступени влево, подавляют этот процесс.

Таким образом, гидролиз солей многоосновных кислот протекает главным образом по первой ступени, т. е. с образованием *кислых солей*. Например, продуктом гидролиза карбоната натрия (соды), как следует из молекулярного уравнения этого процесса

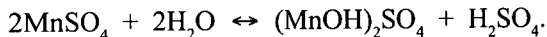


будет гидрокарбонат натрия, который называют пищевой содой (применяется в медицине, в хлебопечении, в пищевой промышленности).

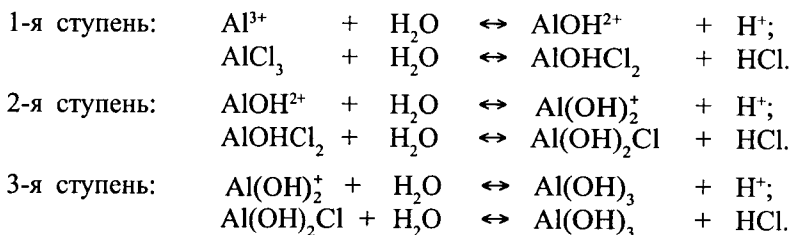
При гидролизе солей многокислотных оснований образуются *основные соли*, т. е. гидролиз протекает также главным образом по 1-й ступени. Например, гидролиз сульфата марганца протекает по уравнению



или



Конечно, при составлении уравнения реакции гидролиза такого типа солей можно записывать уравнения реакций для всех возможных ступеней гидролиза, однако всякий раз следует помнить, что гидролиз идет главным образом по 1-й ступени. Например, гидролиз $AlCl_3$ может протекать по трем ступеням:

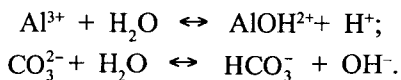


3-я ступень гидролиза практически не протекает, однако она может быть осуществлена, если создать благоприятные условия для ее протекания (разбавление раствора, повышение температуры и связывание ионов водорода).

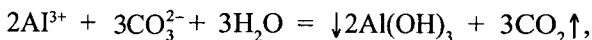
Гидролиз солей – процесс обратимый, однако если продукты гидролиза покидают сферу реакции (выпадают в осадок, выделяются в виде газа), то гидролиз протекает необратимо. Например:



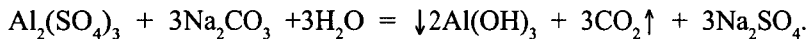
К аналогичным результатам приводит и совместный гидролиз двух солей, одна из которых образована слабым основанием, а вторая – слабой кислотой. Рассмотрим, например, совместный гидролиз сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3 . Уравнения реакций гидролиза этих солей в ионной форме запишутся так:



При смешивании водных растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 катионы $AlOH^{2+}$ взаимодействуют с анионами OH^- , образуя сначала ионы $Al(OH)_2^+$, а затем студенистый осадок $Al(OH)_3$, а катионы H^+ , в свою очередь, соединяются с анионами HCO_3^- , образуя нестойкую угольную кислоту H_2CO_3 , которая легко распадается на CO_2 и H_2O . Таким образом, суммарное уравнение реакции в ионной форме запишется так:



или в молекулярной форме

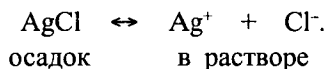


Из вышеизложенного следует, что для ослабления гидролиза растворы солей следует хранить концентрированными и при низких температурах. Кроме того, подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание раствора (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой).

6.7. Производство растворимости. Условия выпадения и растворения осадков

При выводе выражений для константы диссоциации K_d , ионного произведения воды K_w , константы гидролиза K_r закон действующих масс применялся к *гомогенным* системам. При определении же понятия *произведения растворимости* (ПР) рассматривается *гетерогенная* система, а именно насыщенный раствор какой-нибудь малорастворимой соли. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор AgCl над осадком этой соли.

Абсолютно нерастворимых веществ нет. Поэтому весьма ничтожная часть соли AgCl перейдет в раствор, причем в силу ничтожной растворимости AgCl концентрация насыщенного раствора соответствует предельно разбавленному раствору, поэтому растворенная часть AgCl будет находиться в виде ионов Ag^+ и Cl^- . Таким образом, со временем установится подвижное равновесие между твердой фазой и ионами в растворе:



Применив к этому равновесию закон действующих масс, получим

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(r)}]}.$$

Так как концентрация вещества в твердой фазе $[\text{AgCl}_{(r)}]$ практически постоянна (вследствие ничтожной растворимости AgCl), то, объединив обе константы, получим

$$K \cdot [\text{AgCl}_{(т)}] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-],$$

где ПР_{AgCl} – произведение растворимости AgCl .

Таким образом, *произведение растворимости* есть величина постоянная при данной температуре, численно равная произведению концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

Произведение растворимости характеризует растворимость малорастворимого электролита: чем больше ПР, тем больше растворимость.

Из уравнения $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ следует, что растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении электролитов с одноименным ионом. Например, если в растворе AgCl увеличить концентрацию ионов Cl^- в 10 раз, то в 10 раз уменьшится концентрация ионов Ag^+ , а значит, в 10 раз уменьшится растворимость AgCl . Однако, независимо от изменений концентраций отдельных ионов, произведение растворимости остается постоянной величиной при постоянной температуре.

При избытке ионов Cl^- произойдет более полное осаждение ионов Ag^+ . Тем не менее, добиться полного удаления ионов Ag^+ из раствора невозможно, так как ПР_{AgCl} не может быть равным нулю. (Обычно осаждение иона считается практически полным, если концентрация его в растворе понижается до $10^{-5} \dots 10^{-6}$ моль/л).

Подводя итог вышеизложенному и беря в качестве примера AgCl , приходим к следующему выводу:

- если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор ненасыщенный;
- если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор насыщенный;
- если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ – раствор пересыщенный.

Таким образом, из понятия произведения растворимости вытекают как условия образования осадков, так и условия растворения осадков.

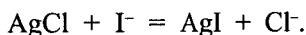
Осадок образуется в том случае, если произведение концентраций ионов превысит величину ПР данного электролита: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$.

Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентраций ионов сделается меньше величины ПР электролита. Это условие реализуется в том случае, если один из ионов, посылаемых осадком в раствор, связывается с образованием менее растворимого соединения, либо малодиссоции-

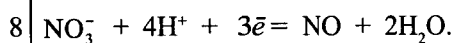
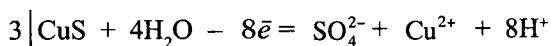
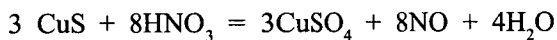
рованного соединения, либо происходит изменение природы иона в результате окислительно-восстановительной реакции.

Рассмотрим несколько примеров.

Как известно, воды буровых скважин содержат ионы иода I^- . Один из способов извлечения иода из этих вод заключается в том, что буровую воду пропускают через пористый фильтр, изготовленный из хлорида серебра. Так как растворимость AgI меньше растворимости $AgCl$ ($ПР_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$, а $ПР_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$), то ионы I^- — удерживаются на фильтре за счет реакции



Примером растворения осадка малорастворимого электролита за счет изменения природы одного из ионов может служить растворение сульфида меди CuS в концентрированной HNO_3 :



Здесь ионы S^{2-} окисляются до ионов SO_4^{2-} , а ионы Cu^{2+} переходят в раствор.

В заключение следует подчеркнуть, что выражения

$$ПР_{A_mB_n} = [A^+]^m \cdot [B^-]^n \quad \text{и} \quad ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

являются приближенными.

Для получения точного выражения произведения растворимости надо концентрации ионов малорастворимых электролитов заменить на их активности. Тогда для случая $AgCl$ будем иметь

$$ПР_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-},$$

или

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}.$$

Последнее выражение позволяет объяснить так называемый «солевой эффект», т. е. увеличение растворимости малорастворимого электролита в присутствии других солей, не имеющих с ним общих ионов (например, повышение растворимости $AgCl$ в присутствии соли KNO_3). Для этого перепишем последнее уравнение следующим образом:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}.$$

Введение любого иона увеличивает ионную силу раствора, а увеличение ионной силы приводит к уменьшению коэффициентов активности f_{Ag^+} и f_{Cl^-} . Но так как ПР_{AgCl} является величиной постоянной, то, следовательно, уменьшение знаменателя вызовет увеличение произведения концентрации ионов $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, т. е. растворимость соли повысится.

Задания к главе 6

6.1. Определите, при какой температуре затвердевает 2%-ный водный раствор нитрата калия KNO_3 , если коэффициент Вант-Гоффа для этого раствора равен 1,8.

Решение. Учитывая, что масса 1 моля KNO_3 равна 101 г, рассчитаем молярность данного раствора:

в 98 г воды содержится 2 г KNO_3 ;

в 1000 г воды содержится x г KNO_3 ,

$$\text{откуда } x = \frac{1000 \cdot 2}{98} = 20,4 \text{ г, или } \frac{20,4}{101} = 0,2 \text{ моля } \text{KNO}_3.$$

Следовательно:

$$\Delta T_3 = i K_{\text{кр}} C_m = 1,8 \cdot 1,86 \cdot 0,2 = 0,67 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$\text{откуда } T_3 = 0 - 0,67 = -0,67 \text{ }^\circ\text{C}.$$

6.2. Вычислите степень диссоциации электролита в растворе, содержащем 1 моль нитрата натрия NaNO_3 в 1000 г воды, если температура затвердевания этого раствора $-3,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Рассчитаем ΔT_3 :

$$\Delta T_3 = 0 - (-3,01) = 3,01 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Определим коэффициент Вант-Гоффа:

$$\Delta T_3 = i K_{\text{кр}} C_m, \quad \text{откуда } i = \frac{\Delta T_3}{K_{\text{кр}} C_m} = \frac{3,01}{1,86 \cdot 1} = 1,62.$$

Учитывая, что молекула NaNO_3^* распадается на 2 иона (т. е. $n = 2$), имеем

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{0,62}{1} = 0,62, \text{ или } 62\%.$$

6.3. Раствор 146 г хлорида щелочного металла в 5 кг воды ($\alpha = 70\%$) затвердевает при $-1,6^\circ\text{C}$. Определите, что это за металл.

Решение. Учитывая, что молекула хлорида щелочного металла MeCl распадается на 2 иона (т. е. $n = 2$), рассчитаем коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = \alpha (n - 1) + 1 = \alpha + 1 = 0,7 + 1 = 1,7.$$

С учетом того, что $\Delta T_3 = 0 - (-1,6) = 1,6^\circ\text{C}$, определим молярность раствора:

$$C_m = \Delta T_3 / (i \cdot K_{\text{кр}}) = 1,6 / (1,7 \cdot 1,86) = 0,5 \text{ моль / 1 кг H}_2\text{O}.$$

По условию задачи, в растворе электролита на 1 кг воды приходится $146/5 = 29,2$ г хлорида металла, поэтому для определения молярной массы растворенного вещества воспользуемся пропорцией:

29,2 г растворенного вещества составляют 0,5 моля;

x г растворенного вещества составляют 1 моль,

откуда $x = 29,2 \cdot 2 = 58,4$ г/моль.

Сопоставляя молярные массы хлоридов различных щелочных металлов, приходим к выводу, что мы имеем дело с раствором хлорида натрия, ибо $M_{\text{NaCl}} = 58,8$ г/моль.

6.4. Вычислите константу диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH , зная что в 0,1 M растворе она диссоциирована на 1,32%.

Решение. Для решения задачи воспользуемся законом разбавления Оствальда, в соответствии с которым

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha},$$

где C – концентрация уксусной кислоты; α – степень ее диссоциации в данном растворе, значение которой равно $1,32/100 = 0,0132$.

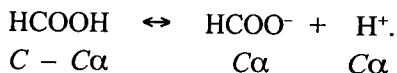
* Здесь и в дальнейшем для подобного рода веществ, существующих и в растворе, и в расплаве, и в кристаллах только в виде ионов, речь может идти лишь об условных молекулах.

Таким образом, имеем

$$K_d = \frac{0,1 \cdot (0,0132)^2}{1 - 0,0132} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

6.5. Определите степень электролитической диссоциации муравьиной кислоты и концентрацию ионов H^+ в 0,4 н. растворе $HCOOH$ ($K_d = 2 \cdot 10^{-4}$).

Решение. В момент равновесия имеем:



Обозначим искомую концентрацию ионов H^+ через x , тогда концентрация ионов $HCOO^-$ тоже будет равна x , а концентрация недиссоциированных молекул кислоты $(0,4 - x)$. Подставим эти значения в выражение константы диссоциации

$$K_d = \frac{x^2}{0,4 - x} = 2 \cdot 10^{-4},$$

откуда $x^2 + 2 \cdot 10^{-4}x - 8 \cdot 10^{-5} = 0$, т. е. получили квадратное уравнение с одним неизвестным типа $x^2 + px + q = 0$, корни которого находятся по формуле

$$x = -\frac{p}{2} \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}.$$

Решив это уравнение, получим следующий удовлетворяющий условию задачи результат: $x = 9,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Решение уравнения

$\frac{x^2}{0,4 - x} = 2 \cdot 10^{-4}$ упрощается, если учесть, что $x \ll 0,4$; тогда $x^2 \approx 0,8 \cdot 10^{-4}$, откуда $x \approx 9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Степень диссоциации находим из равенства $C\alpha = [H^+]$, откуда

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{9,9 \cdot 10^{-3}}{0,4} = 2,5 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 2,5\%.$$

6.6. Вычислите концентрацию ионов водорода в моль/л и г/л в растворе с $pH = 4$.

Решение. Воспользуемся соотношением, связывающим значение водородного показателя рН с молярной концентрацией ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

По условию задачи, $-\lg[\text{H}^+] = 4$, т. е. $\lg[\text{H}^+] = -4$. Учитывая, что десятичный логарифм — это показатель степени, в которую нужно возвести 10, чтобы получить число, стоящее под знаком логарифма, имеем: $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л. Чтобы выразить концентрацию ионов водорода в г/л, необходимо последнюю величину умножить на молярную массу:

$$10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ г/моль} = 10^{-4} \text{ г/л}.$$

6.7. Вычислите значение рН 0,1 М раствора гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приняв степень диссоциации раствора равной 1%.

Решение. Из уравнения диссоциации гидрата аммиака



следует, что в 1 л раствора к моменту равновесия продиссоциировало $C\alpha$ молей $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $C = 0,1$ моль/л) и образовалось столько же молей OH^- . Следовательно, концентрация ионов OH^- равна:

$$[\text{OH}^-] = C\alpha = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, т. е. } \text{pOH} = 3.$$

Поскольку $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - 3 = 11$.

6.8. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида калия КОН, если известно, что рН раствора равно 12.

Решение. В водном растворе гидроксид калия, относящийся к сильным электролитам, полностью распадается на ионы: $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$, причем из 1 моля КОН образуется 1 моль OH^- , т. е. молярная концентрация раствора численно равна молярной концентрации ионов OH^- , поэтому решение задачи сводится к вычислению концентрации ионов OH^- .

Поскольку $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pOH} = 14 - 12 = 2$, откуда $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л, т. е. рассматриваемый раствор является санти-молярным (0,01 М).

6.9. Вычислите молярную концентрацию C раствора уксусной кислоты, зная, что рН раствора равно трем, а степень диссоциации α составляет 1%.

Решение. Из уравнения диссоциации уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ следует, что к моменту равновесия продиссоциировало α молей CH_3COOH и образовалось α молей H^+ (в 1 л раствора).

Определим сначала концентрацию ионов H^+ . В соответствии с условием, $-\lg[\text{H}^+] = 3$ и $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л. Но, с другой стороны, $[\text{H}^+] = \alpha$, следовательно, $C = [\text{H}^+]/\alpha = 10^{-3}/10^{-2} = 0,1$ моль/л, т. е. данный раствор является децимолярным (0,1 М).

6.10. Укажите, для раствора какой из двух солей – KCN или CH_3COOK (при одинаковой концентрации растворов) – степень гидролиза больше.

Решение. Обе соли образованы сильным основанием KOH и слабой кислотой, однако константы этих кислот различны:

$$K_{\text{HCN}} = 7 \cdot 10^{-10}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Выражение для степени гидролиза солей этого типа имеет следующий вид (см. раздел 6.5): $h = \sqrt{K_{\text{в}}/(CK_{\text{кисл}})}$. Учитывая, что $K_{\text{HCN}} < K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, можно сделать вывод, что гидролиз KCN протекает в большей степени, чем гидролиз CH_3COOK .

6.11. Вычислите произведение растворимости AgCl, если растворимость AgCl в воде при 25 °С составляет 0,0018 г/л.

Решение. Сначала определим растворимость AgCl в моль/л, учитывая, что молярная масса AgCl равна 143,5 г/моль:

$$0,0018 \text{ г/л} : 143,5 \text{ г/моль} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению диссоциации $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, из 1 моля AgCl образуется 1 моль Ag^+ и 1 моль Cl^- , следовательно, из $1,25 \cdot 10^{-5}$ молей AgCl образуется $1,25 \cdot 10^{-5}$ моля Ag^+ и $1,25 \cdot 10^{-5}$ моля Cl^- . Таким образом, $\text{IP}_{\text{AgCl}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

6.12. Произведение растворимости PbSO_4 при 25 °С равно $2,2 \cdot 10^{-8}$. Вычислите:

а) концентрацию ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} ; б) растворимость PbSO_4 .

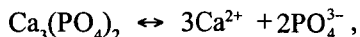
Решение. Из уравнения диссоциации $\text{PbSO}_4 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ имеем: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, следовательно, $\text{IP} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]^2 = 2,2 \cdot 10^{-8}$, откуда $[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Так как 1 моль PbSO_4 дает по 1 молю и Pb^{2+} , и SO_4^{2-} , то растворимость PbSO_4 равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Чтобы растворимость в моль/л выразить в г/л, необходимо найденную молярную концентрацию умножить на молярную массу PbSO_4 : $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 303 \text{ г/моль} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$.

6.13. Произведение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25°C равно $3,5 \cdot 10^{-33}$. Чему равна растворимость этой соли в моль/л?

Решение. Согласно уравнению диссоциации



1 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дает 3 моля Ca^{2+} и 2 моля PO_4^{3-} , следовательно, x молей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дадут $3x$ молей Ca^{2+} и $2x$ молей PO_4^{3-} , где x – молярная концентрация насыщенного раствора (т. е. растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Таким образом, имеем: $\text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5$. Поскольку $\text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 3,5 \cdot 10^{-33}$, то $108x^5 = 3,5 \cdot 10^{-33}$, откуда $x = \sqrt[5]{3,5 \cdot 10^{-33} / 108} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$.

6.14. Рассчитайте, при какой температуре затвердевает раствор, содержащий 74,4 г сульфата магния, в 20 кг воды ($\alpha = 75\%$).

(Ответ: $-0,1^\circ\text{C}$)

6.15. Раствор 59,2 г хлорида щелочного металла в 2 кг воды ($\alpha = 70\%$) затвердевает при $-1,6^\circ\text{C}$. Определите, что это за металл.

(Ответ: Na)

6.16. Найдите массу хлорида натрия, который растворили в 1,5 л воды, если полученный раствор ($\alpha = 72\%$) затвердевает при $-1,53^\circ\text{C}$.

(Ответ: 42 г)

6.17. Рассчитайте степень электролитической диссоциации сульфата магния в его сантимоляльном растворе, затвердевающем при $-0,037^\circ\text{C}$.

(Ответ: 99%)

6.18. Чему равна степень диссоциации ортофосфата натрия в его децимоляльном растворе, кипящем при $100,17^\circ\text{C}$?

(Ответ: 76%)

6.19. Чему равна степень диссоциации хлорида алюминия в его 0,5-моляльном растворе, кипящем при $100,91^\circ\text{C}$?

(Ответ: 83%)

6.20. Раствор 3,54 г щелочноземельного металла в 4 кг воды ($\alpha = 85\%$) затвердевает при $-0,04\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите, что это за металл?

(Ответ: Ca)

6.21. Определите, чему равна степень диссоциации азотистой кислоты в ее $0,05\text{ M}$ растворе ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$).

(Ответ: 10%)

6.22. Рассчитайте, чему равна степень диссоциации гидрата аммиака в его $0,05\text{ M}$ растворе ($K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-5}$).

(Ответ: 2%)

6.23. Найдите, чему равна константа диссоциации бромноватистой кислоты HBrO , если в ее $0,002\text{ M}$ растворе $\alpha = 0,1\%$.

(Ответ: $2 \cdot 10^{-9}$)

6.24. Определите, чему равна константа диссоциации хлорноватистой кислоты HClO , если в ее $0,03\text{ н.}$ растворе $\alpha = 0,1\%$.

(Ответ: $3 \cdot 10^{-8}$)

6.25. Рассчитайте, при какой концентрации циановодородной кислоты степень ее диссоциации равна $0,1\%$ ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-10}$).

(Ответ: $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

6.26. Найдите, при какой концентрации уксусной кислоты степень ее диссоциации равна 1% ($K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-5}$).

(Ответ: $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л)

6.27. Рассчитайте молярную концентрацию сульфата железа (III), если концентрация ионов Fe^{3+} в растворе составляет $1,8$ моль/л, а степень диссоциации $\alpha = 60\%$.

(Ответ: $1,5$ моль/л)

6.28. Определите молярную концентрацию нитрата железа (II), если концентрация ионов NO_3^- в растворе составляет $2,5$ моль/л, а степень диссоциации $\alpha = 60\%$.

(Ответ: $2,08$ моль/л)

6.29. Чему равна степень диссоциации гидроксида натрия в его сантимолярном растворе, если концентрация ионов Na^+ в этом растворе составляет 10^{-2} моль/л?

(Ответ: 100%)

6.30. Чему равна степень диссоциации гидрата аммиака в его 2 M растворе, если концентрация ионов аммония NH_4^+ в этом растворе составляет $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

(Ответ: $3 \cdot 10^{-30}\%$)

6.31. Чему равна степень диссоциации хлорида кальция в его одномоляльном растворе, температура кристаллизации которого равна $-4,46\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(Ответ: 70%)

6.32. Чему равна степень диссоциации ортофосфата натрия в его децимоляльном растворе, температура кипения которого равна $100,17\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(Ответ: 76%)

6.33. Чему равен изотонический коэффициент Вант-Гоффа для децимоляльного раствора хлорида алюминия, если степень диссоциации равна 71%?

(Ответ: 3,13)

6.34. Чему равен изотонический коэффициент Вант-Гоффа для 0,3-моляльного раствора ортофосфата натрия, если степень диссоциации равна 80%?

(Ответ: 3,4)

6.35. Определите, чему равно значение pH раствора, содержащего 3,65 г/л хлороводорода HCl.

(Ответ: 1)

6.36. Определите, чему равно значение pH раствора, содержащего 4 г/л гидроксида натрия NaOH.

(Ответ: 13)

6.37. Определите, чему равно значение pH сантимолярного раствора хлорной кислоты HClO_4 ($\alpha = 1$).

(Ответ: 2)

6.38. Определите молярную концентрацию гидроксида калия KOH, если pH этого раствора равно 8, а степень диссоциации $\alpha = 1$.

(Ответ: 10^{-6} моль/л)

6.39. Рассчитайте значение pH сантимолярного раствора хлорноватистой кислоты ($K_d = 10^{-8}$).

(Ответ: 5)

6.40. Рассчитайте значение pH децимолярного раствора гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_d = 10^{-5}$).

(Ответ: 11)

6.41. Определите значение pH санинормального раствора нитрита натрия NaNO_2 , если степень гидролиза $h = 0,01\%$.

(Ответ: 8)

6.42. Определите значение pH миллинормального раствора нитрата аммония NH_4NO_3 , если степень гидролиза $h = 0,1\%$.

(Ответ: 6)

6.43. Составьте уравнение гидролиза нитрата кадмия и приведите в ответе число атомов в молекуле образующейся при этом соли.

(Ответ: 7)

6.44. Укажите число атомов в молекуле соли, образующейся в результате гидролиза сульфата железа (III).

(Ответ: 8)

6.45. Составьте сокращенное ионное уравнение гидролиза хлорида железа (III). Какова сумма коэффициентов в этом уравнении?

(Ответ: 4)

6.46. Какова сумма коэффициентов в сокращенном ионном уравнении, соответствующем гидролизу сульфата меди (II)?

(Ответ: 4)

6.47. Составьте уравнение гидролиза карбоната железа (III). В ответе укажите число молей газа, образующегося в соответствии с уравнением реакции.

(Ответ: 3)

6.48. Произведение растворимости SrSO_4 при 25°C равно $2,8 \cdot 10^{-7}$. Вычислите растворимость SrSO_4 в воде в моль/л.

(Ответ: $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

6.49. Вычислите растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если его произведение растворимости при 25°C равно $5 \cdot 10^{-12}$.

(Ответ: $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 6,42 г/л)

6.50. Растворимость бромиды свинца PbBr_2 при 18°C равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.

(Ответ: $7,9 \cdot 10^{-5}$)

ГЛАВА 7

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Свойства и законы движения макроскопических тел давно изучены классической механикой, основанной на законах Ньютона. Что касается свойств и законов движения микрочастиц, размеры и масса которых чрезвычайно малы по сравнению с размерами и массой макроскопических тел, то они описываются новым разделом физики, возникшим в 20-е годы XX в. – так называемой *квантовой (или волновой) механикой*.

7.1. Основные положения квантовой механики

Квантовая механика основывается на представлении о том, что энергия распространяется и передается, поглощается и испускается не непрерывно, а *дискретно*, отдельными порциями – *квантами*. Таким образом, энергия системы, состоящей из микрочастиц, может принимать только определенные значения, которые являются кратными числами квантов. Квантовая механика использует вероятностный (статистический) метод описания микрочастиц и утверждает, что движение микрочастиц имеет волновой характер. Основанием для этих выводов послужили результаты исследований излучения раскаленных тел, фотоэффекта, атомных спектров.

Предположение о квантовании энергии впервые было высказано Максом Планком (1900 г.), который показал, что энергия кванта тем больше, чем меньше длина волны (т. е. чем больше частота колебаний) соответствующего ему излучения:

$$E = h\nu,$$

где h – универсальная постоянная, называемая постоянной Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

К представлению о волновом характере движения микрочастиц можно прийти путем следующих рассуждений. Как известно, электромагнитному излучению присущи как волновые, так и корпускулярные свойства, т. е. свойства частицы. Действительно, с одной

стороны, монохроматическое излучение распространяется как волна (и характеризуется длиной волны λ или частотой колебания ν , которые связаны соотношением $\lambda\nu = c$, где c – скорость света); с другой стороны, оно состоит из микрочастиц – фотонов, переносящих кванты энергии. Доказательством волновой природы электромагнитного излучения являются присущие ему явления *дифракции* и *интерференции**; корпускулярные же свойства электромагнитного излучения подтверждаются наличием у фотонов таких характеристик, как динамическая масса и импульс (произведение массы на скорость движения). Известно, например, что масса Солнца за год уменьшается за счет излучения на $1,5 \cdot 10^{14}$ т.

Уравнение, описывающее одновременно волновые и корпускулярные свойства фотонов, можно вывести, сопоставив уравнение Планка $E = h\nu$ с уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Следовательно, $h\nu = mc^2$. Поскольку $\lambda = \frac{c}{\nu}$, окончательно имеем

$$\lambda = \frac{h}{mc}.$$

Согласно этому уравнению, фотону, имеющему массу m и движущемуся со скоростью c , соответствуют волна длиной λ .

В 1924 г. Луи де Бройль высказал предположение, что все микрочастицы обладают двойственной корпускулярно-волновой природой, т.е. движение любой микрочастицы представляет собой волновой процесс, описываемый следующим отношением:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где m – масса, v – скорость частицы.

Уже в 1927 г. гипотеза Л. де Бройля, приписывающая электрону волновые свойства, была подтверждена экспериментами американских физиков Девиссона и Джермера. Они обнаружили, что пу-

* *Дифракция* – это нарушение прямолинейного распространения света при прохождении его через узкие щели или огибание им краев препятствий. *Интерференция* – явление наложения двух волн, при которых они в одних местах усиливают, а в других – ослабляют или совсем уничтожают друг друга в зависимости от соотношения колебательных состояний (фаз), с которыми приходит в данную точку каждая из волн.

чок медленных электронов, сталкиваясь с кристаллическим телом (т. е. с кристаллической решеткой), испытывает явление дифракции, аналогичное явлению дифракции рентгеновских лучей. Расчеты показали, что длина волны, связанная с электроном, имеет то же значение, что и длина волны, предсказанная Л. де Бройлем.

Следует подчеркнуть, что двойственные качества (волновые и корпускулярные) присущи каждому электромагнитному излучению с любой длиной волны и каждой частице вещества с любой массой. Но только для электромагнитных излучений с малой длиной волны (например, ультрафиолетовое излучение, рентгеновские лучи, γ -излучение) и для частиц с наименьшей массой (протоны, электроны) экспериментальные приборы позволяют обнаружить у них как корпускулярные, так и волновые свойства.

Волновые свойства макрочастиц не проявляются по той причине, что длина волны Л. де Бройля для них значительно меньше размеров атома*, поэтому невозможно построить дифракционную решетку или какое-либо другое приспособление, позволяющее обнаружить волновую природу макрочастиц. Например, для частицы массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с, длина волны имеет ничтожное значение:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{1 \text{ г} \cdot \text{см/с}} = 6,6 \cdot 10^{-34} \frac{\text{кг} \cdot (\text{м}^2/\text{с}^2) \cdot \text{с}}{\text{г} \cdot (\text{см/с})} = \\ &= 6,6 \cdot 10^{-27} \frac{(\text{г} \cdot \text{см}^2)/\text{с}}{\text{г} \cdot (\text{см/с})} = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ см.}\end{aligned}$$

В случае же движения микрочастиц длина волны соизмерима с размерами атома. Так, движение электрона, имеющего скорость $6 \cdot 10^7$ см/с, связано со следующим значением длины волны:

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} (\text{г} \cdot \text{см}^2)/\text{с}}{9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot 6 \cdot 10^7 \text{ см/с}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

При исследовании явлений в атомах приходится отказываться от некоторых привычных представлений окружающего нас макроскопического мира. Например, в повседневной жизни для опреде-

* Диаметр самого малого из атомов – атома водорода – составляет $\approx 10^{-8}$ см.

ления положения какого-либо тела мы освещаем его так, чтобы можно было увидеть или сфотографировать его. Однако определить таким же путем положение микрочастицы (например, электрона) невозможно. Если осветить электрон, то он, как показал американский физик Комптон, столкнувшись с квантом света, изменит свой импульс и будет находиться в движении, направление которого заранее предсказать невозможно. Следовательно, положение электрона искажается уже от того, что мы его наблюдаем.

В 1927 г. Гейзенберг установил *соотношение неопределенностей*, согласно которому принципиально невозможно с высокой точностью одновременно определить и положение, и скорость частицы. Так, наблюдая положение частицы с помощью оптического прибора, мы изменяем ее импульс падающим квантом света. Для того чтобы определить положение частицы с еще большей точностью, необходимо использовать излучение с еще меньшей длиной волны (например, рентгеновские лучи вместо обычного света или γ -лучи вместо рентгеновских). Но излучение с большей частотой состоит из квантов с большей энергией, поэтому скорость частицы, столкнувшейся с квантом такого излучения, заключена в большем интервале возможных скоростей. Следовательно, знание значения скорости частицы сопряжено с тем большей неопределенностью, чем точнее определяется положение частицы. И наоборот, если представить себе опыт, позволяющий измерить скорость частицы, то обнаружится, что чем больше точность измерения скорости, тем большей будет неопределенность в положении частицы.

Гейзенберг установил, что произведение интервала неопределенности (ошибки в определении) положения частицы на интервал неопределенности (ошибки в определении) ее скорости не может быть меньше некоторой величины, равной или большей постоянной Планка, деленной на величину массы частицы:

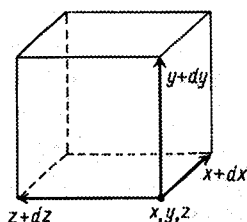
$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}, \quad \text{где } \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad \text{или } \Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar,$$

где Δx , Δv , Δp – неопределенности в положении, скорости и импульсе частицы соответственно.

Итак, в соответствии с принципом неопределенностей квантовая механика заменяет представление о точном местонахождении объекта, движущегося с определенной скоростью, представлением

о вероятности нахождения электрона и других микрочастиц в некоторой части пространства.

Электронное облако. Уравнение Шредингера. Поскольку движение электрона в атоме имеет волновой характер, квантовая механика описывает это движение при помощи так называемой *волновой функции* ψ , которая в разных точках атомного пространства принимает разные значения, т. е. $\psi = \psi(x, y, z)$, где x, y, z — координаты точки. Ее квадрат ψ^2 имеет определенный физический смысл, характеризуя вероятность нахождения $P = |\psi(x, y, z)|^2 dv$ частицы в элементе объема $dv = dx \cdot dy \cdot dz$:



Таким образом, величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства. (Здесь уместна аналогия с плотностью тела ρ , имеющего массу m и занимающего объем dv : $m = \rho \cdot dv$).

В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об *электронном облаке*, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона.

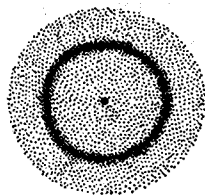


Рис. 7.1. Электронное облако с неравномерной плотностью

Представление об одной из возможных форм электронного облака можно получить из рис. 7.1, который можно интерпретировать следующим образом. Допустим, что нам удалось сфотографировать положение электрона в трехмерном пространстве вокруг ядра в какой-то момент времени, причем на фотографии это представлено в виде точки. Новые фотографии, сделанные через малые промежутки времени, обнаружат электрон в новых положениях. Множество таких фотографий при наложении образуют кар-

тину, напоминающую облако, которое окажется наиболее плотным там, где наибольшее число точек, т. е. в областях наиболее вероятного нахождения электрона. Пространство вокруг ядра атома, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют **атомной орбиталью** (под орбиталью часто понимают пространство, заключающее 90% электронного облака).

Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *уравнением Шредингера*, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более общих положений. Оно может быть получено из определенной аналогии между уравнениями механики и оптики. Так, уравнение для монохроматической электромагнитной волны (уравнение Д'Аламбера, 1750 г.) имеет вид

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial z^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \cdot a = 0,$$

где a – амплитуда; λ – длина волны.

Это уравнение является дифференциальным уравнением 2-го порядка, поскольку включает в себя вторые частные производные функции a по координатам x, y, z .

Производной функцией y' для данной непрерывной функции $y = f(x)$ называется предел отношения приращения функции Δy к приращению аргумента Δx при Δx , стремящемся к нулю:

$$y' = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}.$$

Смысл производной легко понять, если рассмотреть график зависимости $y = f(x)$ (рис. 7.2). Тангенс угла α (угловой коэффициент касательной) между осью Ox и касательной к кривой $y = f(x)$ в точке $M(x_0, y_0)$ равен значению производной при $x = x_0$, т. е.

$$y' = f'(x_0) = \frac{dy}{dx}.$$

С точки зрения механики производную можно истолковать как скорость прямоли-

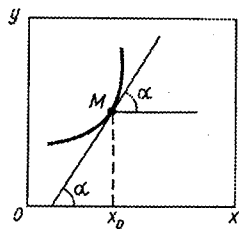


Рис. 7.2. К понятию производной первого порядка

нейно движущейся точки; если точка движется по прямой по закону $s = f(\tau)$ (где s — путь, τ — время), то средняя скорость за промежутки времени $\Delta\tau$ будет

$$\frac{\Delta s}{\Delta\tau} = \frac{f(\tau + \Delta\tau) - f(\tau)}{\Delta\tau},$$

а скорость в момент времени τ определяется как предел средней скорости $\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta\tau} = \frac{ds}{d\tau}$, т. е. как производная от пути по времени*.

Дифференциальные уравнения очень часто применяются на практике. Рассмотрим, например, закон Ньютона: $F = ma$. Это уравнение справедливо лишь для случая, когда ускорение $a = \text{const}$. В общем же случае уравнение закона Ньютона следует записать в дифференциальной форме, учитывая, что скорость — это первая производная пути по времени: $v = \frac{ds}{d\tau}$, а ускорение — это первая производная скорости по времени: $a = \frac{dv}{d\tau}$ или, что то же, вторая производная пути по времени: $a = \frac{d^2s}{d\tau^2}$, следовательно, $F = m \frac{d^2s}{d\tau^2}$. Из этого примера становится более ясным смысл первой и второй производных.

Если функция зависит одновременно от трех величин, как, например, $\psi = \psi(x, y, z)$, то производная по любой координате будет *частной производной* и будет обозначаться $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$.

Заменим в уравнении Д'Аламбера величину a на волновую функцию ψ , а вместо λ подставим ее значение из уравнения де Бройля $\lambda = \frac{h}{p}$, где $p = mv$ — импульс частицы (момент количества движения). Тогда получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi = 0.$$

* Как было показано в гл. 4, скорость химической реакции есть первая производная концентрации по времени.

Учитывая, что кинетическая энергия частицы E_k связана с импульсом соотношением $E_k = \frac{p^2}{2m}$, получим уравнение движения свободной частицы:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m E_k}{h^2} \psi = 0.$$

При движении частицы в потенциальном поле (поле ядра) ее полная энергия E будет складываться из кинетической энергии E_k и потенциальной энергии U , зависящей от координат x, y, z :

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z), \quad \text{откуда} \quad p^2 = 2m[E - U(x, y, z)].$$

Поэтому уравнение Шредингера в приложении к электрону, движущемуся в поле ядра атома, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0,$$

или

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi.$$

Иногда уравнение Шредингера записывают в более простой форме, применяя оператор Лапласа*:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

тогда

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi,$$

или

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0,$$

где m — масса электрона; E и U — полная и потенциальная энергия электрона соответственно.

Решение уравнения Шредингера — сложная задача, причем точное решение имеется только для атома водорода, а также водоро-

* Оператор Лапласа ∇^2 (набла в квадрате) — сокращенное обозначение суммирования производных функции по координатам x, y, z .

доподобных, т. е. одноэлектронных частиц, например He^+ , Li^{2+} и т. д. При решении уравнения Шредингера находят собственные значения функции ψ : ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ..., ψ_n , и энергии E_1 , E_2 , E_3 , ..., E_n . Каждому значению ψ соответствует определенное значение энергии E . Иными словами, энергия электрона в атоме квантуется.

7.2. Квантовые числа

Решение уравнения Шредингера для одноэлектронных частиц (H , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. п.) приводит к выводу, что все значения E электрона связаны формулой

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (7.1)$$

где m и e – масса и заряд электрона; z – заряд ядра атома; h – постоянная Планка; n – переменная величина.

Следует подчеркнуть, что энергия берется со знаком «–», так как за состояние с нулевой энергией принимают такое, когда электрон удален от ядра на бесконечно большое расстояние (иначе говоря, энергия электрона в атоме всегда меньше нуля).

В формуле (7.1) все величины для данного атома, кроме E и n , постоянны, т. е. фактически энергия электрона E зависит только от числа n . Число n , определяющее величину энергии электрона в атоме, называется *главным квантовым числом*. В общем виде формулу (7.1) можно записать так, чтобы подчеркнуть, от какой переменной величины зависит величина E . Для этого перед переменной величиной ставится оператор E , описывающий определенное действие над переменной:

$$E = E(n). \quad (7.2)$$

Другой важной характеристикой электрона, которую можно найти из решения уравнения Шредингера, является, как отмечалось выше, волновая функция ψ (или ψ -функция). Подобно тому как все возможные значения энергии электрона объединены формулой (7.2), все возможные значения ψ -функции электрона объединены зависимостью

$$\psi_{x,y,z} = \psi(n, l, m). \quad (7.3)$$

В этой формуле постоянные величины, обозначенные знаком функциональной зависимости ψ перед скобкой, характеризуют простой атом (заряд ядра, заряд электрона, массу электрона), а также расстояние от ядра атома точки, для которой определяется ψ -функция (индексы x, y, z — координаты, соответствующие трем координатным осям).

Квантовые числа n, l и m определяют геометрическую форму электронного облака (атомной орбитали) и связаны с физическими характеристиками движения электрона.

Главное квантовое число n характеризует (в первом приближении) общую энергию электрона или его энергетический уровень. Оно определяет размеры атомной орбитали. Главное квантовое число может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ :

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty.$$

Квантовое состояние атома с наименьшей энергией E_1 (т. е. для $n = 1$) называется **нормальным** или **основным**. Остальные квантовые состояния с более высокими уровнями энергии E_2, E_3, E_4, \dots называются **возбужденными**. (Возбуждение атома происходит при нагревании, электролоразряде, поглощении света и т. д.).

Для электронов, находящихся в невозбужденных атомах, главное квантовое число n может принимать значения от 1 до 7 (соответственно номеру периода периодической системы, в котором находится элемент).

В нормальном состоянии электрон связан с ядром атома наиболее прочно; при возбуждении атома связь электрона с ядром ослабевает вплоть до отрыва электрона от атома при $E = E_\infty$. Эти квантовые переходы характеризуются скачкообразным изменением среднего размера электронного облака (уменьшение энергии связи электрона с ядром соответствует увеличению объема электронного облака). Так, при $n = 1$ радиус мест наибольшей вероятности нахождения электрона в атоме водорода равен 53 пм*; при $n = 2$ — 212 пм; при $n = 3$ — 477 пм и т. д., т. е. значения этих радиусов соотносятся между собой как квадраты значений главного квантового числа: $r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$.

* 1 пм = 10^{-12} м.

Энергетические уровни обозначаются или цифрами в соответствии со значениями главного квантового числа, или буквами:

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

Если, например, $n = 4$, то электрон находится на четвертом энергетическом уровне, или на N уровне.

Орбитальное квантовое число l , которое иногда называют **побочным квантовым числом**, также характеризует энергию электрона в многоэлектронном атоме. При данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число l может принимать любые целочисленные значения от 0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1.$$

Соответствующие орбитали обозначаются строчными буквами латинского алфавита: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$).*

Электроны с различными орбитальными квантовыми числами несколько отличаются друг от друга: их энергия тем выше, чем больше число l . Каждому значению l соответствует определенный *энергетический подуровень*. Так, при $l = 0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на s -, p -, d - и f -подуровнях, и электроны называют соответственно s -, p -, d - и f -электронами. Возможное число подуровней для каждого энергетического уровня равно номеру этого уровня (табл. 7.1).

Первый энергетический уровень ($n = 1$) состоит из одного (s) подуровня, второй ($n = 2$), третий ($n = 3$), четвертый ($n = 4$) энергетические уровни состоят из двух (s, p), трех (s, p, d) и четырех (s, p, d, f) подуровней. Больше четырех подуровней в невозбужденном атоме не заполняется, так как значения $l = 0, 1, 2, 3$ описывают электроны атомов всех известных в настоящий момент химических элементов.

Орбитальное квантовое число l определяет также форму квантовых орбиталей (электронных облаков); подробнее рассмотрим это ниже.

* Буквы s, p, d, f являются первыми буквами английских названий спектральных серий в атомных спектрах: s — *sharp* (резкая серия), p — *principal* (главная серия), d — *diffuse* (диффузионная серия), f — *fundamental* (фундаментальная серия).

Таблица 7.1. Максимальное число подуровней и орбиталей на энергетических уровнях

Энергетический уровень n	Число подуровней	Типы орбиталей	Число орбиталей	
			в подуровне	в уровне
$K (n = 1)$	1	$1s$	1	1
$L (n = 2)$	2	$2s$	1	4
		$2p$	3	
$M (n = 3)$	3	$3s$	1	9
		$3p$	3	
		$3d$	5	
$N (n = 4)$	4	$4s$	1	16
		$4p$	3	
		$4d$	5	
		$4f$	7	

Ориентацию орбиталей в пространстве определяет третье квантовое число, называемое *магнитным квантовым числом* m . При данном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе нулевое значение, т. е. всего $(2l + 1)$ значений. Например, при $l = 3$ число значений m равно $2 \cdot 3 + 1 = 7$:

$$-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3.$$

Магнитное квантовое число m определяет число орбиталей на электронном подуровне: одна s -орбиталь ($m = 0$), три p -орбитали ($m = -1; 0; +1$), пять d -орбиталей ($m = -2; -1; 0; +1; +2$), семь f -орбиталей ($m = -3; -2; -1; 0; +1; +2; +3$). Орбитали с различными магнитными квантовыми числами, но с одинаковыми главным и орбитальным квантовыми числами характеризуются одной и той же энергией. Магнитное квантовое число есть вектор, следовательно, ему соответствует не только определенное числовое значение, но и определенное направление, что выражается в знаках «+» и «-».

Три квантовых числа n , l , m полностью характеризуют электронное облако, три определяющих свойства *электрона-волны*: длину, направление и амплитуду. Однако у *электрона-частицы*, имеющей три направления движения в пространстве (три координаты), имеется еще и особое свойство, называемое *спином*. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собствен-

ной оси (*spin* – по-английски «вращение»). Поэтому в теорию строения атома введено еще **спиновое квантовое число s** (или просто **спин**). В соответствии с двумя возможными направлениями «вращения» электрона вокруг его оси» (по часовой стрелке или против) спин электрона может иметь два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Иначе электроны, имеющие различный спин, обозначаются стрелками, направленными в противоположные стороны: $\uparrow\downarrow$.

Четыре квантовых числа n , l , m и s полностью характеризуют движение электрона в атоме. Никаких других не зависящих от квантовых чисел характеристик у этого движения не может быть.

Форма электронных облаков (орбиталей). Электронное облако $1s$ -электрона обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара с ядром в центре; s -электроны с главным квантовым числом n , равным 2; 3; 4; ..., также обладают сферической симметрией. По мере того как главное квантовое число возрастает, расстояние наиболее вероятного пребывания электрона от ядра также увеличивается и электронное облако становится более размытым.

Для $2p$ -электронов (главное квантовое число $n = 2$, орбитальное квантовое число $l = 1$) соответствует форма электронного облака, напоминающая вращающуюся восьмерку. Магнитное квантовое число $2p$ -электронов может иметь три значения: -1 ; 0 и $+1$, что соответствует ориентации восьмерки вдоль трех координатных осей: x , y , z . Иными словами, три p -электронных облака ориентированы в пространстве во взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому три $2p$ -электронных облака обозначают так: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Электроны всех трех $2p$ -орбиталей имеют одинаковую энергию. Как и в случае s -электронов, p -орбитали становятся более размытыми, когда главное квантовое число возрастает, однако сохраняют ту же симметрию, т. е. подобны вращающейся восьмерке.

Для $3d$ -электронов (главное квантовое число $n = 3$, орбитальное квантовое число $l = 2$) возможны пять вариантов пространственного расположения электронного облака, соответствующих пяти значениям магнитного квантового числа m : -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$. Все электроны $3d$ -орбиталей имеют одинаковую энергию. Формы s -, p - и d -электронных облаков показаны на рис. 7.3.

Электронноволновые модели атомов элементов первых двух периодов схематически показаны на рис. 7.4.

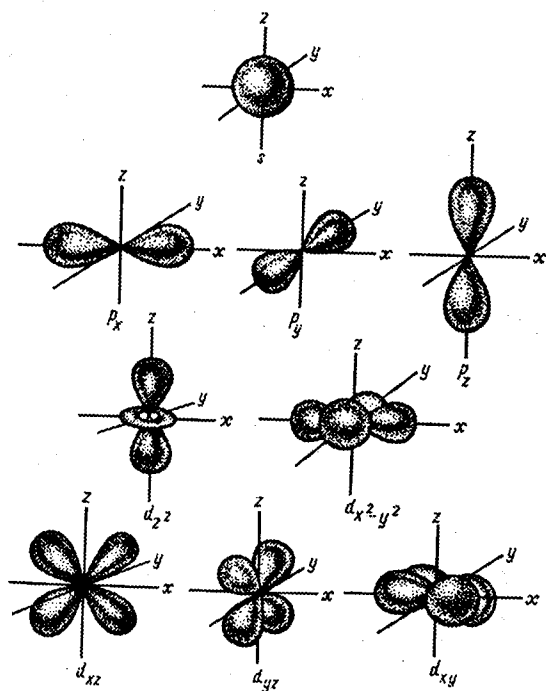


Рис. 7.3. Формы s -, p - и d -электронных облаков (орбиталей)

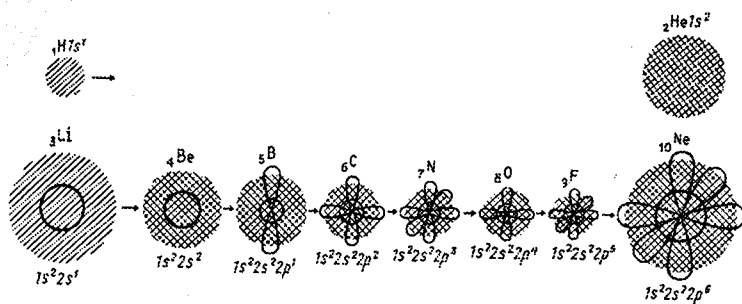


Рис. 7.4. Электронно-волновые модели атомов

7.3. Многоэлектронные атомы.

Принцип наименьшей энергии.

Принцип Паули. Правило Хунда

В атоме водорода на электрон действует только сила притяжения положительно заряженного ядра. В многоэлектронном атоме к этому взаимодействию добавляется взаимное отталкивание электронов. Электроны внутренних электронных уровней атома ослабляют притяжение внешнего электрона ядром, как бы *экранируют* внешний электрон от ядра, однако это экранирование оказывается различным для электронов с неодинаковой формой электронного облака. Поэтому в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , определяющего форму электронного облака.

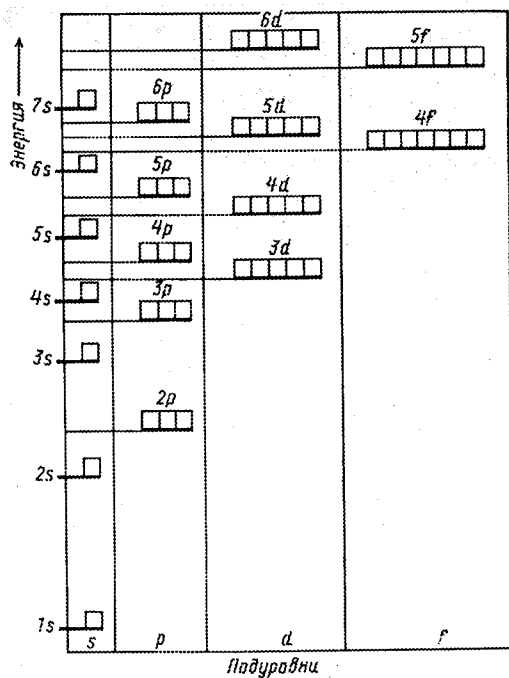


Рис. 7.5. Диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома

На рис. 7.5 приведена диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома для n , равного 1; 2; 3; 4; 5 и 6. Из этой диаграммы видно, что самой низкой энергией обладает электрон s -орбитали, составляющей первый энергетический уровень. Энергия электронов второго энергетического уровня намного больше энергии электронов первого уровня; между энергиями $2s$ - и $2p$ -электронов, составляющих второй энергетический уровень, есть небольшое различие. Энергетические уровни всех орбиталей третьего электронного уровня

еще выше. Однако при переходе к четвертому электронному уровню и далее это правило нарушается: отдельные орбитали следующего электронного уровня обладают меньшей энергией, чем наиболее высокие (по энергии) орбитали предыдущего уровня. Например, $4s$ -орбиталь имеет меньшую энергию, чем $3d$ -орбиталь предыдущего уровня. В общем, энергия электронов $(n - 1)d$ -орбитали всегда больше энергии электронов ns -орбитали и меньше энергии электронов np -орбитали. Энергия $4f$ -электронов оказывается выше энергии $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электронов.

При заполнении электронных уровней атома в стационарном (невозбужденном) состоянии выдерживается *принцип наименьшего запаса энергии*, в соответствии с которым наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме соответствует энергия, минимальная из возможных ее значений. Поэтому заполнение электронных уровней начинается с уровней, характеризующихся самой низкой энергией. Возрастание энергии по энергетическим подуровням происходит примерно в следующем порядке:

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

Исключения из этого правила наблюдаются тогда, когда энергии близких подуровней мало отличаются друг от друга. Так, подуровень $5d$ заполняется одним электроном $5d^1$ раньше, чем подуровень $4f$; подуровень $6d^{1-2}$ раньше, чем подуровень $5f$ (здесь и далее верхний индекс показывает число электронов на подуровне).

Заполнение энергетических уровней и подуровней идет в следующей последовательности:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow \\ \rightarrow 6s \rightarrow (5d^1) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p.$$

При заполнении электронных уровней кроме принципа наименьшего запаса энергии выполняется *принцип Паули*, согласно которому в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел. Из этого следует, что на каждой орбитали, характеризующейся определенными значениями главного n , орбитального l и магнитного m квантовых чисел, может находиться не более двух электронов, спины которых имеют противоположные знаки. Два электрона, находящиеся на

одной орбитали и характеризующиеся противоположно направленными спинами, называются **спаренными** (суммарный спин их равен нулю: $+\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$). Спины одного направления называются **параллельными**, а противоположных – **антипараллельными**.

Атомную орбиталь условно обозначают в виде клетки («квантовой ячейки»), поэтому требование принципа Паули можно символически представить следующей схемой: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

В табл. 7.2 показано распределение электронов в сложном атоме на примере элементов периодической системы с первого по четвертый период включительно. Видно, что максимальное число электронов на уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа $\chi_n = 2n^2$, а максимальное число электронов в данном подуровне $\chi_l = 2(2l + 1)$.

Следует отметить, что максимальное число электронов на s -подуровне ($l = 0$) равно 2, на p -подуровне ($l = 1$) – 6, на d -подуровне ($l = 2$) – 10, на f -подуровне ($l = 3$) – 14, что записывается так: $s^2p^6d^{10}f^{14}$.

Как отмечено выше, при написании электронных формул атомов используются значения только двух квантовых чисел: главного квантового числа n и орбитального квантового числа l . Например, электронные формулы атомов азота и неона запишутся так:



Однако можно рассматривать и схемы электронных конфигураций с использованием значений всех четырех квантовых чисел. Для этого разбивают подуровни на атомные орбитали (квантовые ячейки), число которых равно $(2l + 1)$, причем на каждой орбитали в соответствии с принципом Паули могут находиться максимум два электрона с противоположно направленными спинами. Например, распределение внешних электронов по квантовым ячейкам в атомах азота и неона будет выглядеть следующим образом:



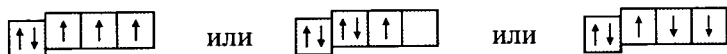
Из этой схемы видно, что в атоме неона восемь внешних электронов находятся в четырех квантовых ячейках по два электрона с противоположными спинами в каждой. Такие электроны называются **парными**, или **парой электронов**. Так как все электроны в атоме неона парные, то суммарный спин их равен нулю.

Таблица 7.2. Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях

Уровни n	Подуровни l	Орбитали m	Спин s	Максимальное число электронов на подуровне χ_l	Максимальное число электронов на уровне χ_n
1	0	0	+1/2,-1/2	2	2
2	0	0	+1/2,-1/2	2	8
	1	+1	+1/2,-1/2	6	
		0	+1/2,-1/2		
3	0	0	+1/2,-1/2	2	18
	1	+1	+1/2,-1/2	6	
		0	+1/2,-1/2		
		-1	+1/2,-1/2		
	2	+2	+1/2,-1/2	10	
		+1	+1/2,-1/2		
0		+1/2,-1/2			
-1		+1/2,-1/2			
4	0	0	+1/2,-1/2	2	32
	1	+1	+1/2,-1/2	6	
		0	+1/2,-1/2		
		-1	+1/2,-1/2		
	2	+2	+1/2,-1/2	10	
		+1	+1/2,-1/2		
		0	+1/2,-1/2		
		-1	+1/2,-1/2		
	3	-2	+1/2,-1/2	14	
		+3	+1/2,-1/2		
+2		+1/2,-1/2			
+1		+1/2,-1/2			
0		+1/2,-1/2			
-1		+1/2,-1/2			
-2	+1/2,-1/2				
-3	+1/2,-1/2				

В атоме же азота из пяти внешних электронов два электрона являются парными, занимая одну квантовую ячейку на s -подуровне внешнего уровня, а в трех квантовых ячейках p -подуровня внешнего уровня находится по одному непарному электрону. Суммарный спин этих непарных электронов будет, следовательно, равен $3/2$, т. е. $3 \cdot 1/2$.

Вообще, находящиеся на p -подуровне электроны могут быть распределены по квантовым ячейкам тремя способами:



Предпочтение отдается первому способу в соответствии с *правилом Хунда*:

«В данном подуровне электроны стремятся занять максимальное число свободных орбиталей (квантовых ячеек) с тем, чтобы суммарный спин имел наибольшее значение».

Действительно, если в первом случае суммарный спин у азота равен $3/2$, то во втором и третьем – всего лишь $1/2$.

7.4. Электронная структура атомов и периодическая система элементов

В основе конструкции периодической системы элементов лежит электронная структура атомов. В связи с этим суть периодического закона заключается в следующем:

Периодическое изменение свойств элементов зависит от периодического повторения подобных структур электронной оболочки атомов.

Периоды начинаются элементами, в атомах которых на новом электронном уровне появляется первый s -электрон (водород в 1-м периоде и щелочные металлы в остальных периодах), а заканчиваются атомами благородных газов, содержащих на внешнем уровне два s -электрона (He), два s - и шесть p -электронов (атомы остальных благородных газов). Таким образом, первый период включает два элемента (H – $1s^1$ и He – $1s^2$), а 2-й и 3-й – по восемь элементов.

У атома 18-го элемента – аргона Ar – все подуровни, кроме $3d$ -подуровня, полностью заполнены. Казалось бы, что у атома 19-го элемента – калия K – должен заполняться электронами $3d$ -подуровень, а в действительности заполняется $4s$ -подуровень. Это объясняется тем, что некоторые подуровни различных уровней имеют близкие энергетические характеристики. Как отмечалось

выше, к таким подуровням относятся: $4s - 3d$, $5s - 4d$, $6s - 5d - 4f$ и $7s - 6d - 5f$. Для этих подуровней характерна своеобразная энергетическая «конкуренция», обусловленная притяжением электронов к ядру и отталкиванием его всеми остальными электронами. Последнему электрону атома калия энергетически выгодно расположиться на $4s$ -подуровне. В атоме кальция Ca ($z = 20$) два электрона также помещаются на $4s$ -подуровне. Только с атома 21-го элемента – скандия Sc – начинается заполняться пропущенный ранее $3d$ -подуровень. Поскольку максимально на d -подуровне может разместиться 10 электронов, то полностью этот подуровень заполнится лишь у атома цинка Zn ($z = 30$).

У двух элементов 4-го периода наблюдается аномальное заполнение подуровней в их атомах, а именно: атомы хрома Cr и меди Cu имеют на внешнем уровне по одному электрону за счет «провала» одного электрона с s -подуровня внешнего уровня на d -подуровень предвнешнего уровня. Этот «провал» или «проскок» сопровождается экзотермическим эффектом и, следовательно, приводит к образованию более устойчивой электронной конфигурации (ибо энергия атома *уменьшается*). Провал электрона обусловлен особой устойчивостью атома с наполовину заполненным d -подуровнем (по одному электрону в каждой d -ячейке) и с полностью занятым d -подуровнем (по два электрона в каждой d -ячейке). Выигрыш энергии в этих случаях перекрывает расход энергии при переходе одного электрона с s -подуровня внешнего уровня на d -подуровень предвнешнего уровня. Таким образом, вместо ожидаемых для атомов хрома и меди электронных конфигураций ... $3d^4 4s^2$ и $3d^9 4s^2$ реализуются соответственно конфигурации ... $3d^5 4s^1$ и $3d^{10} 4s^1$.

От 31-го до 36-го элементов (т. е. от галлия Ga до криптона Kr включительно) в атомах идет заполнение $4p$ -подуровня. Таким образом, в 4-м периоде число элементов возрастает до 18, но остаются незаполненными $4d$ - и $4f$ -подуровни.

Аналогичное построение имеет 5-й период, содержащий также 18 элементов от рубидия Rb ($z = 37$) до ксеона Xe ($z = 54$). У атомов первых двух элементов этого периода – Rb и Sr – происходит заполнение не $4d$ -подуровня, а $5s$ -подуровня, затем, начиная с иттрия Y ($z = 39$), пополняется пропущенный ранее $4d$ -подуро-

вень и только с индия In ($z = 49$) начинает заполняться $5p$ -подуровень. У атомов пяти элементов – Nb, Mo, Ru, Rh, Ag – на внешнем уровне имеется по одному электрону, а у атома палладия Pd ($z = 46$) на $5s$ -подуровне электроны отсутствуют. Причина такой аномалии рассмотрена выше (на примере атомов Cr и Cu). У атомов элементов 5-го периода не заполняются электронами $4f$ -, $5d$ - и $5f$ -подуровни.

В 6-м периоде в атомах цезия Cs ($z = 55$) и бария Ba ($z = 56$) застраивается $6s$ -подуровень одним и двумя электронами соответственно. У следующего элемента лантана La ($z = 57$) один электрон помещается на $5d$ -подуровне, а с 58-го до 71-й элемент (т. е. с церия Ce до лютеция Lu) постепенно заполняется пропущенный $4f$ -подуровень, причем $5d$ -электрон сохраняется только в атомах гадолиния Gd ($z = 64$) и лютеция Lu ($z = 71$). Затем у атомов с 72-го по 80-й элемент (т. е. с гафния Hf по ртути Hg) достраивается $5d$ -подуровень с аномальным заполнением у платины Pt и золота Au (провал одного электрона с $6s$ -подуровня на $5d$ -подуровень). Наконец, у атомов с 81-го по 86-й элемент (т. е. с таллия Tl по радона Rn) заполняется $6p$ -подуровень. Следовательно, в результате заполнения четырнадцатью электронами $4f$ -подуровня в 6-м периоде число элементов увеличивается до 32.

Седьмой период полностью не завершен, в нем известно пока только 23 элемента – с 87-го по 109-й (т. е. от франция Fr до мейтнерия Mt). Конструктивно этот период построен аналогично шестому периоду.

Схема принципиальной конструкции таблицы периодической системы как классификации атомов по структуре их электронных оболочек представлена на рис. 7.6.

Так как максимальная емкость периодов соответствует 32 элементам, то естественной формой таблицы периодической системы должна быть 32-клеточная (табл. 7.3).

В периодической системе 7 периодов. Номер периода указывает на число электронных уровней в атомах элементов (исключение для палладия Pd отмечено выше). Все периоды, кроме первого, попарно содержат одинаковое число элементов.

В периодической системе четко выделяются четыре типа элементов: s -, p -, d - и f -элементы, характеризующиеся не только сход-

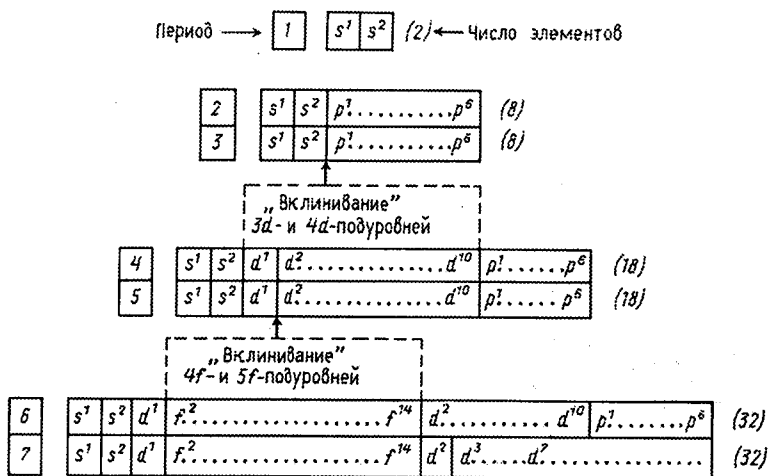


Рис. 7.6. Схема конструкции периодической системы на основе структуры электронных оболочек атомов

ством свойств элементов, принадлежащих одной группе (сходство по вертикали), но и рядом специфических свойств, общих для всех элементов данного типа (сходство по горизонтали). В каждом периоде первые два элемента относятся к s -типу (или семейству); их всего 14, в том числе водород Н и гелий Не. Во 2-м...6-м периодах последние шесть элементов принадлежат к семейству p -элементов (их 30). В 4-м...6-м периодах располагаются d -элементы (их 37); в 6-м и 7-м периодах заняли надлежащее место 28 f -элементов (табл. 7.3).

В вертикальном направлении в группах расположены элементы-аналоги как по химическим свойствам, так и по структуре электронной оболочки атомов.

Группы нумеруются двояко: группы s - и p -элементов римскими цифрами с литерой «А», а d -элементов — с литерой «В». Номер группы соответствует числу внешних или валентных, т. е. принимающих участие в образовании химических связей электронов в атоме. Элементы f -семейства — лантаноиды (58...71) и актиноиды (90...103) — характеризуются переменной степенью окисления*,

* Понятие «степень окисления» будет подробно рассмотрено в гл. 9.

первые – от двух до четырех, а вторые – от двух до семи. Они не отнесены к каким-либо группам. Элементы групп кобальта, никеля и железа, проявляющие степень окисления от двух до восьми, включены в VIIIВ-группу; их называют триадами, так как в каждом периоде (4-м...6-м) в VIIIВ-группу отнесено по три элемента. Для элементов группы благородных газов принято обозначение VIIIA, так как синтезированы соединения этих элементов, в которых степень окисления некоторых благородных газов достигает значения восьми. К этой группе относят и гелий He, хотя, в отличие от других благородных газов, он является *s*-элементом.

Таким образом, в вертикальном направлении в группах расположены элементы-аналоги как по химическим свойствам, так и по структуре электронной оболочки атомов. Так как элементы-аналоги последующих периодов отстоят от элементов-аналогов предыдущих периодов на 8, 8, 18, 18 и 32 места, то через столько же элементов должно происходить периодическое «повторение» свойств. Например, в группе IVA атомы элементов углерода C, кремния Si, германия Ge, олова Sn и свинца Pb различаются числом энергетических уровней, но не различаются по распределению электронов на внешнем уровне, т. е. обладают одинаковой конфигурацией внешнего электронного уровня s^2p^2 .

В атомах *d*-элементов, как правило, на внешнем уровне содержится по два электрона, за исключением следующих элементов: Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Th (здесь наблюдается «провал» одного электрона с *s*-подуровня внешнего уровня на *d*-подуровень предвнешнего уровня). В атоме палладия Pd происходит «двойной провал» электронов. Поэтому у атомов *d*-элементов-аналогов электронная структура валентных подуровней не всегда тождественна. Так, у атомов элементов VIB-группы хрома Cr, молибдена Mo и вольфрама W она различна: $3d^54s^1$, $4d^55s^1$ и $5d^46s^2$ соответственно. Этим различием в строении электронной оболочки обусловлены некоторые особенности их химических свойств, но характеристическая степень окисления, определяемая суммарным числом *s*-электронов внешнего уровня и *d*-электронов предвнешнего уровня, у всех атомов одинакова и равна шести.

Короткопериодный вариант периодической системы элементов. Современная периодическая система элементов имеет

семь периодов, из которых первый, второй и третий называются *малыми периодами*, а четвертый, пятый, шестой и седьмой — *большими периодами*. Элементы второго и третьего периодов Д.И. Менделеев назвал *типическими*.

В коротком варианте таблицы каждый большой период разбит на два ряда так, что в первом ряду располагаются первые 10 элементов данного периода, а все остальные элементы, кроме *f*-элементов, помещаются во втором ряду (см. форзац книги). Таким образом, в короткой форме таблица Д.И. Менделеева получается гораздо более компактной — самая длинная ее часть состоит из 10 клеток, тогда как в длинном варианте наиболее длинная ее часть составляется 32 клетками.

Благодаря указанному расположению периодов в каждую группу (т. е. в каждый вертикальный ряд) попадает по 2 элемента: один — из числа первых 10 элементов, а другой — из числа остальных *d*-элементов и *p*-элементов этого периода. Например, из 4-го периода в I группу попадают калий К (*s*-элемент) и медь Cu (*d*-элемент); во II группу — кальций Ca (*s*-элемент) и цинк Zn (*d*-элемент); в III группу — скандий Sc (*d*-элемент) и галлий Ga (*p*-элемент) и т. д.

В каждой группе элементы одного и того же семейства (*s*, *p* и *d*) располагаются друг под другом. Это достигается смещением символов элементов влево или вправо внутри клетки, в результате в каждой группе образуются две подгруппы. Подгруппы, содержащие типические элементы, называются *главными*. В *побочную* подгруппу входят только *d*-элементы, а *f*-элементы вынесены за рамки основной таблицы.

В одну и ту же группу попадают элементы, в атомах которых имеется одинаковое число валентных электронов. Так, в главной подгруппе I группы находятся *s*-элементы с формулой валентных электронов ns^1 , т. е. *s*-элементы с одним валентным электроном. У *d*-элементов I группы $(n - 1)d$ -подуровень завершен и валентными, как правило, являются одиночные электроны на *ns*-подуровне, так же как и у *s*-элементов этой группы. Во II группе и у *s*-элементов (главная подгруппа), и у *d*-элементов (побочная подгруппа) по 2 валентных электрона на *ns*-подуровне, т. е. формула валентных электронов ns^2 .

В главной подгруппе III группы находятся p -элементы с тремя валентными электронами (два s -электрона и один p -электрон) ns^2p^1 . В побочной подгруппе III группы располагаются d -элементы также с тремя валентными электронами (один d -электрон и два s -электрона) $(n-1)d^1ns^2$ и т. д. Таким образом, число валентных электронов в главной и побочной подгруппах каждой группы одинаково и равно номеру группы.

В VIII группе не подчиняются указанному правилу последние два элемента из каждой триады d -элементов, составляющих побочную подгруппу VIII группы. У атомов этих элементов суммарное число $(n-1)d$ -электронов и ns -электронов больше восьми.

Исключение из указанного правила будут составлять также элементы водород H и гелий He, если их поместить не в I и II группы, что соответствует их электронным структурам, а в VII и VIII, как это принято в настоящее время.

Здесь уместно также напомнить, что элементы побочной подгруппы I группы (Cu, Ag, Au), являясь предпоследними членами декад d -элементов, содержат на $(n-1)d$ -подуровне не 9, а 10 электронов (причина этого указывалась выше). Восемнадцатиелектронный слой предвнешнего уровня, устойчивый у других элементов, здесь еще не вполне стабилизировался и способен к частичной потере электронов. Так, медь наряду с однозарядными катионами образует и двухзарядные катионы, которые для нее даже более характерны.

Во всех остальных случаях, кроме указанных, номер данной группы показывает число валентных электронов в атоме любого элемента, входящего в состав данной группы.

Из описаний короткой и длинной форм системы Д.И. Менделеева следует, что А-группы длинной формы соответствуют главным подгруппам короткой с тем же номером, В-группы длинной формы — побочным подгруппам короткой формы с тем же номером. Например, IA-группа — это главная подгруппа I группы, а IVB-группа — побочная подгруппа IV группы и т. д.

Таким образом, s -элементы — это элементы главных подгрупп I и II групп (или, что то же, элементы IA — IIA-групп), а также водород H и гелий He; p -элементы — это элементы главных подгрупп с III по VIII группу включительно (или, что то же, элементы IIIA — VIIIA-групп); d -элементы — это элемен-

ты всех побочных подгрупп (или, что то же, элементы всех В-групп); f -элементы – это лантаноиды и актиноиды (в коротко-периодном варианте периодической системы они вынесены за рамки основной таблицы).*

7.5. Периодичность в изменении основных атомных характеристик

Величина положительного заряда атомного ядра определяет число электронов в атоме, которое возрастает у каждого следующего элемента на единицу. Эти количественные изменения в строении электронных уровней обуславливают глубокие качественные изменения, отличающие один элемент от другого. В связи с этим периодический закон Д.И. Менделеева в современной формулировке звучит так:

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Иными словами, периодическое изменение свойств элементов, а также формы и свойства их соединений, как уже отмечалось, обуславливаются периодическим повторением подобных электронных структур атомов.

На рис. 7.7 показана зависимость числа электронов во внешнем электронном уровне атомов элементов от величины заряда ядра атомов (порядкового номера элемента). Для рассмотрения взяты внешние электронные уровни атомов, поскольку именно от них главным образом зависят химические свойства элементов.

Из рис. 7.7 следует, что восьмизлектронная конфигурация типа ns^2np^6 периодически повторяется у благородных газов (за исключением гелия He, имеющего электронную конфигурацию $1s^2$). Периодически повторяются и другие электронные структуры. Например, конфигурацию ns^2np^4 имеют элементы с порядковыми номерами 8, 16, 34, 52 и 84. Аналогия строения внешних электронных уровней атомов этих элементов обуслов-

* На 2-м форзаце представлена таблица «Электронное строение атомов в нормальном состоянии».

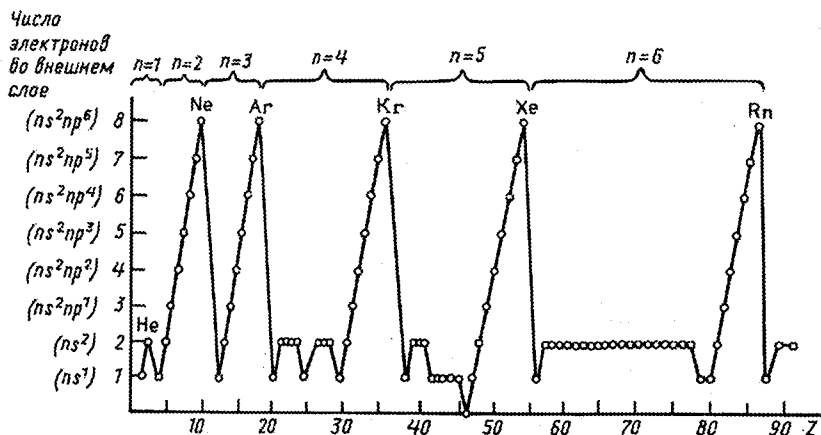


Рис. 7.7. Зависимость числа электронов во внешнем электронном уровне атомов от порядкового номера элемента

ливают и химическое их сходство. Эти номера принадлежат соответственно кислороду, сере, селену, теллуру, полонию, составляющим главную подгруппу VI группы. Электронная конфигурация ns^2np^1 во внешнем уровне характерна для элементов с порядковыми номерами 5, 13, 31, 49, 81 (B, Al, Ga, In, Tl), которые входят в главную подгруппу III группы периодической системы элементов.

Размеры атомов и ионов. Усиление тех или иных свойств элементов во многом связано с изменением радиусов их атомов, данные о которых получают в результате анализа структуры молекул или кристаллов. Поскольку атомы одних и тех же элементов в различных молекулах и кристаллах находятся в различных состояниях, то средние размеры атомов данного элемента непостоянны. Поэтому, рассматривая радиусы атомов, имеют в виду кажущиеся атомные радиусы, определяемые с помощью расстояния между центрами атомов в кристаллах элементарных веществ. Если представить себе атомы в кристаллах простого вещества в виде соприкасающихся друг с другом шаров, то расстояние между центрами соседних шаров (т. е. между ядрами соседних атомов) можно принять равным удвоенному значению

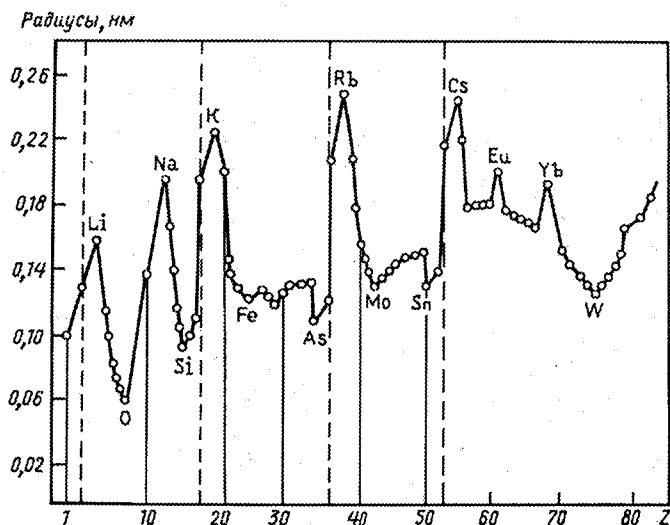


Рис. 7.8. Зависимость радиусов атомов от зарядов их ядер Z

радиуса атома. Так, наименьшее межъядерное расстояние в кристаллах меди равно 0,256 нм*, следовательно, радиус атома меди равен половине этой величины, т. е. 0,128 нм.

Зависимость атомных радиусов от заряда ядра атома Z имеет периодический характер. В целом в пределах каждого периода с ростом заряда ядра и накопления электронов во внешнем электронном уровне радиусы атомов данного типа убывают (рис. 7.8).

Тенденция к уменьшению размеров атома с увеличением Z особенно четко наблюдается в коротких периодах (радиусы атомов приведены в нм):

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099

Уменьшение атомных радиусов в пределах одного периода объясняется тем, что по мере возрастания заряда ядра увеличивается притяжение к ядру электронов внешнего уровня.

* 1 нм = 10^{-9} м.

Из приведенных выше данных следует, что при переходе к следующему периоду, т. е. с началом застройки нового электронного уровня, более удаленного от ядра, атомные радиусы возрастают, в чем легко убедиться путем сопоставления радиусов атомов фтора и натрия. В результате в пределах подгруппы с возрастанием заряда ядра размеры атомов увеличиваются, что наглядно иллюстрируется значениями атомных радиусов (в нм) элементов некоторых главных подгрупп:

I группа		II группа		V группа	
Li	0,155	Be	0,113	N	0,071
Na	0,189	Mg	0,160	P	0,130
K	0,236	Ca	0,197	As	0,148
Rb	0,248	Sr	0,215	Sb	0,161
Cs	0,268	Ba	0,221	Bi	0,182

Наименее прочно связаны с ядром электроны внешнего уровня; они могут отрываться от атома и присоединяться к внешнему электронному уровню других атомов. В первом случае образуются *положительно* заряженные ионы (*катионы*), так как заряд ядра атома превышает суммарный заряд оставшихся электронов. Во втором случае образуются *отрицательно* заряженные ионы (*анионы*), так как суммарный заряд электронов превышает заряд ядра атома. Поскольку потеря электронов приводит к уменьшению эффективных размеров атома, а присоединение к атому избыточных электронов – к увеличению его размеров, то радиус катиона всегда меньше, а радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома. Так, радиус атома калия составляет 0,236 нм, а радиус иона K^+ – 0,133 нм; радиусы атома хлора и иона Cl^- соответственно равны 0,099 и 0,181 нм. При этом радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют соответственно 0,127; 0,083 и 0,064 нм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра атома, что наглядно иллюстрируется следующими примерами (радиусы ионов даны в нм):

I группа		II группа		VI группа		VII группа	
Li^+	0,068	Be^{2+}	0,034	O^{2-}	0,136	F^-	0,133
Na^+	0,098	Mg^{2+}	0,074	S^{2-}	0,182	Cl^-	0,181
K^+	0,133	Ca^{2+}	0,104	Se^{2-}	0,193	Br^-	0,196
Rb^+	0,149	Sr^{2+}	0,120	Te^{2-}	0,211	I^-	0,220

Таким образом, зависимость между зарядами ядер и радиусами одностипных ионов всегда аналогична зависимости между зарядами ядер и радиусами соответствующих атомов.

Энергия ионизации (ЭИ). Энергию электрона часто выражают в электронвольтах (эВ)*. Величина энергии, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома, называется **энергией ионизации (ЭИ)** данного вида атомов. Например, для натрия энергия ионизации $ЭИ = 5,14$ эВ. Энергия ионизации натрия, отнесенная к 1 моль атомов, равна $496,0$ кДж/моль, т. е. для отрыва одного электрона от каждого из $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов требуется затратить $5,14 \cdot 96,5 = 496,0$ кДж/моль.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома два, три и более электронов. Поэтому говорят о первой энергии ионизации $ЭИ_1$ (энергия отрыва от атома первого электрона), второй энергии ионизации $ЭИ_2$ (энергия отрыва второго электрона) и т. д. Значение каждой следующей ЭИ в ряду значений ЭИ для данного атома всегда больше, чем значение предыдущей, так как каждая следующая ЭИ – это энергия отрыва электрона от положительного иона с меньшим числом электронов, которые более сильно притягиваются к ядру (табл. 7.4).

Энергии ионизации – важная характеристика атома. Величина ЭИ может служить мерой большей или меньшей «металличности» элемента: чем меньше ЭИ, тем легче оторвать электрон от атома, тем сильнее выражены металлические свойства элемента.

Из рис. 7.9 видно, что энергия ионизации является периодической функцией от порядкового номера атома.

Сравнение рис. 7.8 и 7.9 показывает, что ход зависимости ЭИ от Z является почти обратным ходу зависимости радиусов атомов от Z . Элементы с низкой ЭИ обладают большими радиусами атомов и, наоборот, элементы с высокой ЭИ обладают малыми атомными радиусами. С возрастанием порядкового номера элемента в пределах каждого периода ЭИ в целом повышается. Самая низкая ЭИ у атомов щелочных металлов, начинающих периоды; самая большая – у атомов благородных газов, завершающих периоды. Таким образом, оторвать от атома электрон становится все труд-

* 1 эВ – это энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1 В ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж; в расчете на 1 моль электронов это соответствует энергии $96,5$ кДж/моль).

Таблица 7.4. Энергии (ЭИ) ионизации некоторых атомов (в эВ)

Атом	Электронная формула	ЭИ в процессе									
		ЭИ ₁ $A - \bar{e} \rightarrow A^+$	ЭИ ₂ $A^+ - \bar{e} \rightarrow A^{2+}$	ЭИ ₃ $A^{2+} - \bar{e} \rightarrow A^{3+}$	ЭИ ₄ $A^{3+} - \bar{e} \rightarrow A^{4+}$	ЭИ ₅ $A^{4+} - \bar{e} \rightarrow A^{5+}$	ЭИ ₆ $A^{5+} - \bar{e} \rightarrow A^{6+}$	ЭИ ₇ $A^{6+} - \bar{e} \rightarrow A^{7+}$	ЭИ ₈ $A^{7+} - \bar{e} \rightarrow A^{8+}$		
Литий Li	$1s^2 2s^1$	5,39	75,62	122,42							
Бериллий Be	$1s^2 2s^2$	9,32	18,21	153,85	217,66						
Бор В	$1s^2 2s^2 p^1$	8,30	25,15	37,92	259,30	340,13					
Углерод С	$1s^2 2s^2 p^2$	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84				
Азот N	$1s^2 2s^2 p^3$	14,54	29,61	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83			
Кислород О	$1s^2 2s^2 p^4$	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12		
Фтор F	$1s^2 2s^2 p^5$	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14	953,60		
Натрий Na	$1s^2 2s^2 p^3 s^1$	5,14	47,29	71,65	98,88	138,60	172,36	208,44	264,16		
Магний Mg	$1s^2 2s^2 p^6 s^2$	7,64	15,03	80,12	109,29	141,23	186,86	225,31	265,93		
Алюминий Al	$1s^2 2s^2 p^6 s^2 p^1$	5,98	18,82	28,44	119,96	153,77	190,42	241,93	285,13		
Скандий Sc	Ne $3s^2 p^6 d^4 s^2$	6,56	12,89	24,75	73,9	92,0					
Цинк Zn	Ne $3s^2 p^6 d^{10} s^2$	9,39	17,89	40,0							
Галлий Ga	Ne $3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^1$	6,00	20,43	30,6	63,8						
Германий Ge	Ne $3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^2$	8,13	15,86	34,07	45,5	93,0					

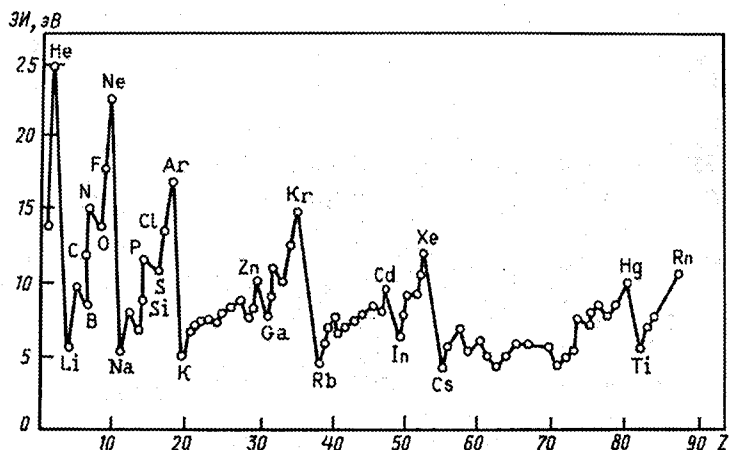


Рис. 7.9. Зависимость энергии ионизации (ЭИ) от заряда ядер атомов (Z)

нее по мере возрастания заряда ядра, числа внешних электронов в атоме и убывания радиуса атома, что связано с возрастанием при этом притяжения электронов к ядру.

В малых периодах ЭИ, как и радиусы атомов, изменяются с изменением порядкового элемента гораздо быстрее, чем в больших, из-за описанного выше эффекта экранирования внешних электронных уровней в d - и f -элементах, при накоплении $(n - 1)d$ -электронов или $(n - 2)f$ -электронов в их атомах.

Закономерное ослабление металлических свойств элементов малых периодов с ростом порядкового номера элемента наглядно иллюстрируется данными, представленными в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Первые энергии ионизации (в эВ) атомов элементов 2-го и 3-го периодов

Второй период	Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	ЭИ, эВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
Третий период	Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	ЭИ, эВ	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

Кроме подтверждения тенденции к возрастанию ЭИ в пределах периода, данные табл. 7.5 подтверждают также ранее отмечен-

ное положение, согласно которому электронные конфигурации, соответствующие полностью или ровно наполовину занятым подуровням, обладают повышенной энергетической устойчивостью. Действительно, потенциалы ионизации бериллия и азота (2-й период), а также магния и фосфора (3-й период) выше, чем атомов следующих за ними элементов. Объясняется это тем, что у атомов Be и Mg целиком заполнен внешний s -подуровень, а у атомов N и P внешний подуровень заполнен ровно наполовину:



У атомов одной и той же подгруппы периодической системы с увеличением атомного номера потенциал ионизации уменьшается, что свидетельствует об усилении металлических свойств элементов (табл. 7.6).

Таблица 7.6. Первые энергии ионизации (в эВ) атомов элементов некоторых главных подгрупп

I группа		II группа		VI группа		VII группа	
Li	5,39	Be	9,32	O	13,62	F	17,42
Na	5,14	Mg	7,65	S	10,36	Cl	12,97
K	4,34	Ca	6,11	Se	9,75	Br	11,84
Rb	4,18	Sr	5,69	Te	9,01	I	10,45
Cs	3,89	Ba	5,21				

Уменьшение потенциала ионизации по группе сверху вниз обусловлено двумя причинами: возрастанием радиусов атомов и уменьшением эффективного заряда ядра (за счет увеличения числа промежуточных электронных уровней, расположенных между ядром атома и внешними электронами).

Сродство атома к электрону (СЭ). Как отмечалось выше, атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется **сродством атома к электрону (СЭ)**. Сродство к электрону, как и энергия ионизации, обычно выражается в эВ.

Ниже приведены значения СЭ для элементов 2-го периода.

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
СЭ, эВ	0,2	-2,5	0,24	1,27	-0,2	1,47	3,62	-0,3

Видно, что в ряду атомов В, С, О и F значение СЭ растет. Рост СЭ с ростом числа электронов на внешнем уровне типичен для элементов одного и того же периода. Исключение составляют атомы с более устойчивой группировкой электронов на внешнем уровне. Во 2-м периоде – это бериллий Be ($1s^2 2s^2$), азот N ($1s^2 2s^2 2p^3$) и неон Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$). У этих атомов СЭ отрицательно, т. е. для них процесс присоединения электрона к атому (в результате которого нарушается устойчивая группировка внешних электронов) требует затраты энергии.

В пределах данной группы СЭ атомов, как правило, уменьшается с ростом радиусов атомов, т. е. сверху вниз. Таким образом, в большинстве случаев СЭ в ряду атомов изменяется в той же последовательности, что и их ЭИ: СЭ, так же как и ЭИ, растет с ростом числа электронов на внешнем уровне атомов данного периода и убывает с ростом радиусов атомов в пределах данной группы (табл. 7.7).

Таблица 7.7. Влияние величины атомного радиуса r на значения энергии ионизации (ЭИ) и сродства к электрону (СЭ)

Элемент	ЭИ, кДж/моль	r , нм	Элемент	СЭ, кДж/моль	r , нм
Li	520,1	0,155	F	389,7	0,067
Na	496,0	0,189	Cl	360,3	0,107
K	415,6	0,236	Br	352,0	0,120
Rb	406,0	0,243	I	318,4	0,136
Cs	376,7	0,268			

Электроотрицательность (ЭО). Из определения энергии ионизации (ЭИ) и сродства к электрону (СЭ) ясно что чем больше арифметическая сумма значений ЭИ и СЭ для данного атома, тем меньше у него выражена способность терять электроны и больше выражена способность присоединять электроны. Таким образом, рост суммы значений ЭИ + СЭ атома соответствует росту его способности превращаться в отрицательный ион, росту так

называемой электроотрицательности атома (ЭО). Данная величина является относительной мерой способности атома оттягивать на себя общие электроны в молекуле. Электроотрицательность не поддается точной оценке, ибо она зависит от того, в состав какого соединения входит данный атом, в окружении атомов каких элементов он находится.

Подчеркнем, что ЭО – величина относительная, безразмерная, которую обычно применяют при сопоставлении металлических или неметаллических свойств элементов. Для расчета ЭО предложен ряд способов, основанных на использовании разнообразных физико-химических характеристик элементов. Так, по способу Р. Малликена, электроотрицательность равна арифметической сумме значений энергии ионизации и сродства к электрону: $ЭО = ЭИ + СЭ$. Из-за недостатка сведений о сродстве к электрону (СЭ) атомов многих элементов, для расчета ЭО чаще применяется шкала, предложенная Л. Полингом (табл. 7.8). В основе этой шкалы лежит не сумма значений ЭИ и СЭ, а используются другие свойства, ха-

Таблица 7.8. Относительные электроотрицательности элементов (по Полингу)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	H 2,1											He —
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10					Ne —
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,5	Cl 2,83					Ar —
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75		
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74					Kr —
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Te 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35		
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Tc 2,01	I 2,21					Xe —
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44		
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90					Rn —
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00	*Лантаноиды: 1,08–1,14 **Актиноиды: 1,11—1,2								

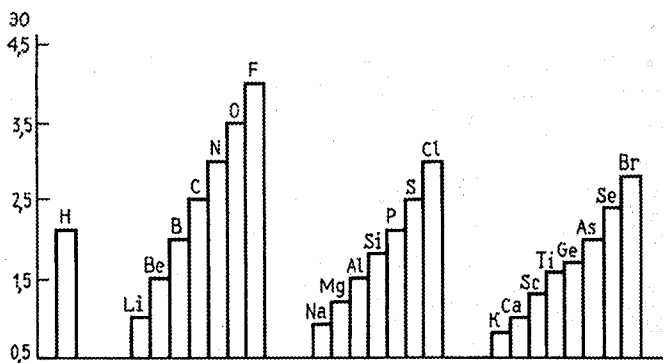


Рис. 7.10. Периодическое изменение электроотрицательности

рактически характеризующие способность атома превращаться в отрицательные ионы. Методы Малликена и Полинга дают приблизительно пропорциональные значения ЭО.

С последовательным изменением порядкового номера элементов их электроотрицательность изменяется периодически (рис. 7.10).

Видно, что электроотрицательность элементов растет в периоде с ростом порядкового номера элемента, а в группе (сверху вниз) — убывает.

В заключение данного раздела рассмотрим, вкратце, классификацию химических элементов на металлы и неметаллы.

Резкой границы между металлами и неметаллами нет. Условимся называть полуметаллами те вещества, которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами. Полуметаллы отличаются от металлов, в частности, тем, что их электропроводность при переходе из твердого в жидкое состояние *возрастает*, в то время как электропроводность металлов при плавлении *уменьшается*.

Проявление химическими элементами металлических или неметаллических свойств связано с их местом в периодической системе. Так, к металлам относятся все *d*- и *f*-элементы, а также *s*-элементы (за исключением водорода и гелия)*. Что же касается

* В больших периодах переход от *s*- к *p*-элементам осуществляется через *d*-элементы, поэтому их называют *переходными металлами* (к переходным металлам иногда относят и *f*-элементы).

p-элементов, то здесь область неметаллов отделена от области металлов диагональю, проходящей от бора через мышьяк, теллур к астату (табл. 7.9). Среди элементов, лежащих на этой диагонали, бор и кремний – неметаллы, а мышьяк, теллур и астат – полуметаллы. Элементы, расположенные *вправо* от диагонали, являются *неметаллами*, а элементы, расположенные *влево* от диагонали, – *металлами*.

Однако такое распределение элементов на металлы и неметаллы, принятое в большинстве учебников химии, является довольно грубым, ибо число полуметаллов не ограничивается лежащими на нижней части указанной диагонали мышьяком, теллуrom и аста- том. В самом деле, лежащие на верхней части этой диагонали бор и углерод также обладают рядом свойств, делающих их похожи- ми на типичные металлы (так, графит обладает металлическим блеском и электропроводностью, бор является полупроводником).

Таблица 7.9. Классификация *p*-элементов на металлы и неметаллы

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

К числу полуметаллов можно причислить некоторые из элемен- тов, непосредственно примыкающих к упомянутой диагонали: гер- маний, сурьму, полоний*. В эту же группу, с той или иной ого- воркой, могут быть включены фосфор, селен и даже олово. Так, для фосфора и селена известны металлические модификации («черный фосфор» и «серый селен»), а кубическая модификация олова (так называемое «серое олово»), в противоположность обычному тетрагональному олову, имеет свойства неметалла.

* Вопрос о принадлежности полония и астата к числу полуметаллов не является столь существенным, ибо эти чрезвычайно редкие элементы находят применение лишь благодаря своей радиоактивности.

В табл. 7.10 выделены химические символы элементов, которые по тем или иным признакам могут быть отнесены к числу полуметаллов.

Таблица 7.10. Положение полуметаллов в периодической системе

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Таким образом, термины «металлы» и «неметаллы», которые употребляют для обозначения двух различных классов веществ, строго говоря, обозначают *состояния*, а не вещества.

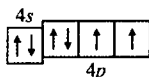
Задания к главе 7

7.1. Составьте электронные формулы атомов элементов 4-го периода VI группы. Какой из этих элементов способен образовывать газообразный гидрид и какова формула этого гидрида?

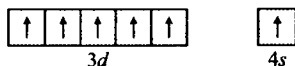
Решение. В состав VI группы 4-го периода входят $^{34}_{34}\text{Se}$ (элемент главной подгруппы) и хром $^{24}_{24}\text{Cr}$ (элемент побочной подгруппы). Внешние электроны атомов Se и Cr находятся на 4-м электронном уровне (главное квантовое число n , указывающее на число электронных уровней, равно номеру периода).

Селен Se относится к числу p -элементов (так как p -элементы располагаются в главных подгруппах с III по VIII группу включительно) и является неметаллом (см. табл. 7.9). Учитывая, что для p -элементов суммарное число s - и p -электронов внешнего уровня равно номеру группы, в которой находится данный p -элемент, окончание электронной формулы атома селена запишется так: ... $4s^24p^4$. Третий период завершается аргоном Ar, а в четвертом (как и в любом большом) периоде p -элементу селену предшествует 10 d -элементов, у которых заполняется предвнешний d -подуровень. Следовательно, полная электронная формула атома селена такова: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$. В соответствии с

принципом Паули и правилом Хунда на внешнем электронном уровне атома селена находятся два неспаренных электрона:



Хром Cr относится к числу d -элементов (так как d -элементы располагаются в побочных подгруппах всех групп). Учитывая, что для d -элементов суммарное число s -электронов внешнего уровня и d -электронов предвнешнего уровня равно номеру группы, в которой находится данный d -элемент, окончание электронной формулы атома хрома должно было бы выглядеть так: ... $3d^44s^2$; однако хром относится к числу тех d -элементов, в атомах которых происходит «провал» одного электрона с s -подуровня внешнего уровня на d -подуровень предвнешнего уровня; в результате реализуется следующая электронная конфигурация: ... $3d^54s^1$. Таким образом, атом хрома имеет 6 неспаренных электронов:



С учетом того, что третий период заканчивается аргоном Ar, полная электронная формула хрома выглядит так: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$.

Газообразный гидрид (соединение с водородом) может образовывать только неметалл, т. е. в нашем случае селен Se. Поскольку степень окисления элемента в соединении с водородом численно равна разности между восьмью и номером группы, то формула селеноводорода такова: H_2Se .

7.2. Определите, в каком периоде, группе, подгруппе находится элемент, электронная формула которого имеет следующее окончание:

- 1) ... $4p^65s^1$; 2) ... $4s^24p^3$; 3) ... $5d^36s^2$.

К какому семейству элементов он относится, какую максимальную степень окисления он может проявлять?

Решение. 1. Элемент, у атома которого электронная формула имеет окончание ... $4p^65s^1$, относится к числу s -элементов 5-го периода (поскольку в атоме этого элемента 5 электронных уровней) главной подгруппы I группы (поскольку на s -подуровне внешнего уровня содержится только один электрон, а ... $4p^6$ — это окончание электронной формулы благородного газа криптона Kr, на

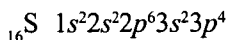
котором заканчивается 4-й период). Максимальная степень окисления этого элемента равна +I (она совпадает с номером группы, в которой находится данный *s*-элемент).

2. Элемент, у атома которого электронная формула имеет окончание ... $4s^24p^3$, относится к числу *p*-элементов 4-го периода (поскольку в атоме этого элемента 4 электронных уровня) главной подгруппы V группы (поскольку для *p*-элементов суммарное число *s*- и *p*-электронов внешнего уровня равно номеру группы, в которой находится данный *p*-элемент). Максимальная степень окисления этого элемента равна +V (она совпадает с номером группы).

3. Элемент, у атома которого электронная формула имеет окончание ... $5d^36s^2$, является *d*-элементом 6-го периода (поскольку в атоме этого элемента 6 электронных уровней) побочной подгруппы V группы (поскольку для *d*-элементов суммарное число *s*-электронов внешнего уровня и *d*-электронов предвнешнего уровня равно номеру группы, в которой находится данный *d*-элемент). Максимальная степень окисления этого элемента равна +V (она совпадает с номером группы).

7.3. Составьте электронные формулы атомов серы, имеющих степень окисления +VI и –II.

Решение. 1. Степень окисления +VI реализуется в результате оттягивания шести электронов с внешнего электронного уровня атома серы к атому более электроотрицательного элемента (например, кислорода). Составим сначала электронную формулу нейтрального атома серы, зная, что этот элемент находится в главной подгруппе VI группы 3-го периода периодической системы:



Затем «удалим» 6 электронов с внешнего уровня: $1s^22s^22p^6$; это и будет электронная формула атома серы в степени окисления +VI.

2. Степень окисления –II реализуется в результате присоединения к внешнему электронному уровню нейтрального атома серы двух электронов: $1s^22s^22p^63s^23p^6$; легко видеть, что она совпадает с электронной формулой ближайшего к сере атома благородного газа $_{18}\text{Ar}$.

7.4. Определите, сколько неспаренных электронов содержится в атоме мышьяка As.

Решение. Мышьяк находится в главной подгруппе V группы 4-го периода, следовательно, он является *p*-элементом. Для получения ответа на интересующий вопрос достаточно рассмот-

реть структуру только внешнего электронного уровня атома мышьяка ... $4s^24p^3$. Формально p -электроны могут быть распределены по квантовым ячейкам двумя способами:



Однако предпочтение отдается первому способу в соответствии с правилом Хунда.

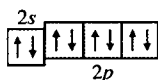
Таким образом, в атоме мышьяка имеются три неспаренных электрона.

7.5. Укажите число электронов на внешнем уровне у атомов фосфора, имеющих степень окисления +V и -III.

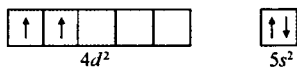
Решение. Электронная формула нейтрального атома фосфора в сокращенном виде такова: ${}_{15}\text{P} = [{}_{10}\text{Ne}]3s^23p^3$, следовательно, число внешних электронов равно 5. Степень окисления +V реализуется в результате оттягивания пяти электронов с внешнего электронного уровня: $\text{P}^{\text{V}} = [{}_{10}\text{Ne}]$. Степень окисления -III реализуется в результате присоединения к внешнему электронному уровню нейтрального атома фосфора трех электронов: $\text{P}^{\text{III}} = [{}_{10}\text{Ne}]3s^23p^6$. Таким образом, число внешних электронов равно 0 и 8 соответственно.

7.6. Определите суммарный спин электронов предвнешнего уровня в атомах магния и циркония.

Решение. Электронная формула атома магния Mg, являющегося s -элементом II группы 3-го периода, такова: $1s^22s^22p^63s^2$; из нее следует, что на втором (предвнешнем) уровне, полностью застроенном s - и p -электронами, нет неспаренных электронов, следовательно, суммарный спин равен нулю:



Цирконий является d -элементом IV группы 5-го периода, следовательно, окончание электронной формулы атома Zr таково: ... $4d^25s^2$. Из конфигурации предвнешнего электронного уровня ($4s^24p^64d^2$) следует, что единственным незавершенным подуровнем является d -подуровень, на котором в соответствии с правилом Хунда имеются два неспаренных электрона:



Следовательно, суммарный спин в этом случае равен 1.

7.7. Составьте электронную формулу атома ксенона и укажите сумму значений орбитального квантового числа для всех электронов внешнего уровня.

Решение. Ксенон Хе – благородный газ, завершающий 5-й период периодической системы элементов, т. е. это p -элемент с полностью застроенными s - и p -подуровнями внешнего уровня $5s^25p^6$. Поскольку для s -подуровня орбитальное квантовое число $l = 0$, а для p -подуровня $l = 1$, то сумма значений l для электронов внешнего уровня равна $2 \cdot 0 + 6 \cdot 1 = 6$.

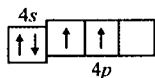
7.8. Определите сумму значений главного и орбитального квантовых чисел последнего электрона внешнего уровня атома брома.

Решение. Бром Вг является p -элементом VII группы 4-го периода, следовательно, конфигурация внешнего электронного уровня атома брома такова: $4s^24p^5$. Поскольку номер периода определяет значение главного квантового числа n , а для p -подуровня орбитальное квантовое число $l = 1$, то для последнего электрона внешнего уровня сумма $n + l = 4 + 1 = 5$.

7.9. Составьте электронную формулу атома элемента, у которого внешние электроны характеризуются значениями квантовых чисел:

$$n = 4; \quad l = 1; \quad m = -1, 0; \quad s = 1/2.$$

Решение. Поскольку главное квантовое число $n = 4$, то данный элемент находится в 4-м периоде и внешним является 4-й электронный уровень. Ясно, что это p -элемент (именно для p -электронов орбитальное квантовое число $l = 1$). Так как значение магнитного квантового числа m определяет число атомных орбиталей (квантовых ячеек), занятых электронами, то из имеющихся на p -подуровне трех p -орбиталей только в двух располагается по одному электрону (поскольку в данном случае магнитное квантовое число m имеет два значения, а спиновое квантовое число s – только одно значение):



Таким образом, данный p -элемент принадлежит к главной подгруппе IV группы (так как сумма s - и p -электронов внешнего уровня равна 4). Полная электронная формула атома данного

элемента такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, т. е. порядковый номер элемента равен 32 (это германий Ge).

7.10. Укажите, как изменяется (*растет* или *уменьшается*) атомный радиус от бериллия к кислороду.

Решение. Элементы бериллий Be, бор B, углерод C, азот N, кислород O входят в состав 2-го периода периодической системы элементов. В пределах одного периода (слева направо) происходит последовательная застройка электронами одного и того же внешнего электронного уровня атомов элементов, составляющих данный период. По мере возрастания заряда ядра увеличивается притяжение к ядру электронов внешнего уровня, что приводит к уменьшению размеров атома, т. е. с ростом заряда ядра и накопления электронов во внешнем электронном уровне радиусы атомов убывают. Таким образом, атомный радиус в ряду элементов от бериллия к кислороду *уменьшается*.

7.11. Укажите, как изменяется (*растет* или *уменьшается*) атомный радиус от бора к индию.

Решение. Элементы бор B, алюминий Al, галлий Ga, индий In входят в состав главной подгруппы III группы периодической системы элементов. В пределах подгруппы сверху вниз осуществляется переход к следующему периоду, т. е. происходит застройка нового электронного уровня, более удаленного от ядра атома. В результате с возрастанием заряда ядра размеры атомов увеличиваются, т. е. атомные радиусы возрастают. Таким образом, атомный радиус в ряду элементов от бора к индию *растет*.

7.12. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) энергия ионизации атома от галлия к селену.

Решение. Энергия ионизации — это энергия, которая затрачивается для отрыва одного электрона от нейтрального атома. Оторвать электрон от атома становится все труднее по мере возрастания заряда ядра, числа внешних электронов в атоме и убывания радиуса атома (все эти факторы обуславливают возрастание притяжения электронов к ядру).

Элементы галлий Ga, германий Ge, селен Se входят в состав 4-го периода периодической системы элементов. В ряду Ga — Se растет заряд ядра, растет число внешних электронов в атоме и

убывает радиус атома, следовательно, энергия ионизации атомов в ряду элементов от галлия к селену *растет*.

7.13. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) энергия ионизации атома от азота к мышьяку.

Решение. Элементы азот N, фосфор P, мышьяк As входят в состав главной подгруппы V группы периодической системы элементов. Как уже отмечалось выше (см. пример 7.11), в подгруппе сверху вниз атомные радиусы возрастают, связь внешнего электрона с ядром ослабевает; таким образом, энергия ионизации атомов в ряду элементов от азота к мышьяку *убывает*.

7.14. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) сродство к электрону атома от азота к фтору.

Решение. Сродство к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому.

Элементы азот, кислород, фтор входят в состав 2-го периода периодической системы элементов. В большинстве случаев сродство к электрону в ряду атомов одного периода изменяется в той же последовательности, что и их энергия ионизации: так же, как и энергия ионизации, сродство к электрону растет с ростом числа электронов на внешнем уровне атомов данного периода. Таким образом, сродство к электрону в ряду элементов от азота к фтору *растет*.

7.15. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) сродство к электрону атома от кислорода к теллуру.

Решение. Элементы кислород, сера, селен, теллур входят в состав главной подгруппы VI группы периодической системы элементов. В большинстве случаев сродство к электрону в ряду элементов одной подгруппы изменяется в той же последовательности, что и их энергия ионизации: так же, как и энергия ионизации, сродство к электрону убывает с ростом радиусов атомов в пределах данной подгруппы. Таким образом, сродство к электрону в ряду элементов от кислорода к теллуру *убывает*.

7.16. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) электроотрицательность атома от азота к фтору.

Решение. Элементы азот N, кислород O и фтор F входят в состав 2-го периода периодической системы элементов. Как уже

отмечалось, электроотрицательность элемента растет в периоде с ростом порядкового номера элемента, причем самым электроотрицательным элементом периодической системы является фтор. Таким образом, электроотрицательность в ряду элементов от азота к фтору *растет*.

7.17. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) электроотрицательность атома от серы к теллуру.

Решение. Элементы сера S, селен Se и теллур Te входят в состав главной подгруппы VI группы периодической системы элементов. Как уже отмечалось, электроотрицательность элементов в группе (сверху вниз) убывает. Таким образом, электроотрицательность в ряду элементов от серы к теллуру *убывает*.

7.18. Составьте электронные формулы атомов элементов 4-го периода VII группы. Какой из этих элементов способен образовывать газообразный гидрид и какова формула этого гидрида?

(*Ответ:* HBr)

7.19. Определите, в каком периоде, группе, подгруппе находится элемент, электронная формула которого имеет следующее окончание:

1) ... $4d^55s^1$; 2) ... $6s^26p^2$; 3) ... $3p^64s^2$.

К какому семейству элементов он относится, какую максимальную степень окисления он может проявлять?

(*Ответ:* +VI; +IV; +II)

7.20. Составьте электронные формулы атомов азота, имеющих степень окисления +V и –III, и укажите число электронов на внешнем уровне.

(*Ответ:* 0 и 8)

7.21. Определите, сколько неспаренных электронов содержится в атоме молибдена Mo.

(*Ответ:* 6)

7.22. Укажите число электронов на внешнем уровне у атомов иода, имеющих степень окисления +VII и –I.

(*Ответ:* 0 и 8)

7.23. Определите суммарный спин электронов предвнешнего уровня в атомах меди и олова.

(*Ответ:* 0 и 1)

7.24. Составьте электронную формулу атома железа и укажите сумму значений орбитального квантового числа для всех электронов предвнешнего уровня.

(Ответ: 18)

7.25. Определите сумму значений главного и орбитального квантовых чисел последнего электрона предвнешнего уровня атома никеля.

(Ответ: 6)

7.26. Определите порядковый номер элемента, у атома которого внешние электроны характеризуются следующими значениями квантовых чисел:

$$n = 6; \quad l = 1; \quad m = 0; \quad s = 1/2.$$

(Ответ: 81)

7.27. Определите максимальное число неспаренных электронов, которое могут иметь атомы бериллия, кремния и серы при их переходе в возбужденное состояние.

(Ответ: 2; 4; 6)

7.28. Укажите, как изменяется (*растет* или *уменьшается*) атомный радиус от бериллия к кислороду.

(Ответ: уменьшается)

7.29. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) энергия ионизации атома от бериллия к фтору.

(Ответ: растет)

7.30. Укажите, как изменяется (*растет* или *убывает*) электроотрицательность атома от магния к барию.

(Ответ: убывает)

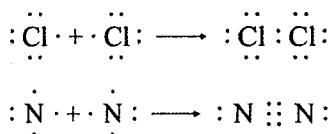
ГЛАВА 8

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

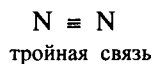
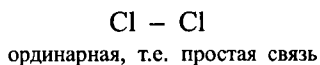
Образование химической связи между атомами возможно лишь в том случае, если при сближении атомов образуются новые электронные структуры, более стабильные, чем электронные структуры исходных атомов. Различают два основных типа химической связи – *ионную* и *ковалентную*.

Ионная связь возникает, например, при взаимодействии атомов щелочного металла и галогена. Первый из них, теряя электрон, превращается в положительно заряженный ион, имеющий на последнем уровне устойчивую конфигурацию s^2p^6 , имитирующую конфигурацию благородного газа. То же происходит и с атомом галогена, когда он присоединяет электрон и становится отрицательно заряженным ионом. Электростатическое притяжение разноименно заряженных ионов приводит к образованию *ионной связи*.

Ковалентная связь образуется за счет непарных электронов, объединяющихся в общую электронную пару, в одинаковой мере принадлежащую обоим взаимодействующим атомам. Например, образование молекул Cl_2 и N_2 схематически можно представить следующим образом:



Общую пару электронов, участвующую в образовании ковалентной связи, часто заменяют черточкой:

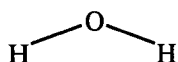


Согласно современным квантовомеханическим представлениям, ионная и ковалентная связи отличаются характером распределения электронной плотности в веществе. Выяснить же, как распределяется электронная плотность в соответствующей системе электронов и атомных ядер, можно только путем решения уравнения Шредингера для этой системы. Однако точное решение уравнения Шре-

дингера пока что осуществимо только для иона H_2^+ , состоящего из двух протонов и одного электрона. Для систем с двумя или большим числом электронов приходится применять приближенные решения, причем точность этих приближенных расчетов оценивается мерой их совпадений с результатами экспериментальных исследований физических и химических свойств данного вещества. В частности, с помощью физических методов исследования определяют основные параметры молекул – длину связи, валентный угол и геометрию молекулы.

Длиной связи называют расстояние между ядрами образующих ее атомов, а **валентным углом** – угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра атомов.

Например, в молекуле воды имеются две связи О–Н с длиной 0,096 нм, расположенные под углом $104,5^\circ$, т. е. молекула воды имеет угловую форму:



$$\begin{aligned} l_{\text{OH}} &= 0,096 \text{ нм} \\ \angle \text{НОН} &= 104,5^\circ \end{aligned}$$

Мерой прочности химической связи служит количество энергии, затрачиваемой на разрыв связи. Для многоатомных молекул типа AB_n средняя энергия связи E_{AB} равна $1/n$ части энергии диссоциации соединения на атомы. Например, энергия диссоциации молекулы воды равна 928 кДж/моль, следовательно, энергия связи О–Н равна 464 кДж/моль.

8.1. Ковалентная связь

Одним из приближенных методов расчета волновой функции, а следовательно, распределения электронной плотности в молекуле, является метод валентных связей (локализованных электронных пар), который дает теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи и позволяет понять строение большого числа молекул. В основе метода валентных связей лежат следующие положения.

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными (антипараллельными) спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.
2. При образовании ковалентной связи атомные орбитали, на которых располагаются указанные электроны, перекрываются.

3. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие орбитали.

Рассмотрим, например, механизм образования химической связи между двумя атомами водорода, т. е. образование молекулы H_2 .

Если на оси ординат отложить значение энергии системы из двух взаимодействующих атомов водорода, а на оси абсцисс – расстояние между ядрами, то при сближении атомов, имеющих параллельные спины электронов, энергия системы будет возрастать, и ковалентная связь возникнуть не сможет.

Уменьшение энергии системы возможно лишь в том случае, если спины электронов будут антипараллельными, при этом минимум энергии при $r = r_0$ будет соответствовать значению энергии связи $E_{св}$ (рис. 8.1).

Условие антипараллельности спинов электронов, участвующих в образовании молекулы H_2 , можно обосновать следующим образом. В исходном состоянии у каждого изолированного атома водорода имеется по одному электрону на $1s$ -орбитали (которая является полузаполненной). При сближении двух атомов водорода $1s$ -орбитали перекрываются и в связывающей области между ядрами могут одновременно оказаться два электрона, что не запрещено принципом Паули. Однако в соответствии с принципом Паули они должны обладать противоположными (антипараллельными) спинами. Из рис. 8.1 следует, что в этом случае энергия двух атомов водорода достигает минимума при их сближении на расстояние r_0 , равное длине связи в молекуле H_2 . Иными словами, состояние молекулы H_2 с электронами, которые обладают антипараллельными спинами, устойчивее, чем у двух изолированных атомов водорода. Если же спины двух электронов имеют одинаковое направление, то, поскольку их одновременное пребывание в связывающей области молекулы, где перекрываются атомные $1s$ -орбитали,

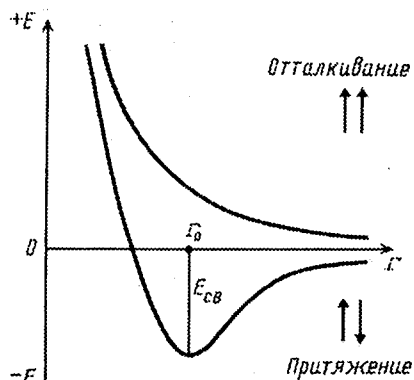
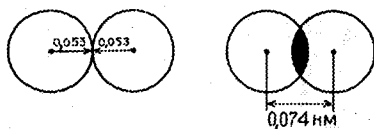


Рис. 8.1. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода

запрещено принципом Паули, такое состояние молекулы оказывается неустойчивым. Это показывает верхняя кривая на рис. 8.1, которая при любых межъядерных расстояниях лежит выше нулевой отметки (энергии изолированных атомов) и не имеет минимума. Следовательно, *химическая связь возникает при обобществлении двумя ядрами двух электронов при условии, что электроны имеют антипараллельные спины*.

Вместе с изменением энергии происходит и изменение электронной плотности электронных орбиталей. Об этом свидетельствует тот факт, что длина связи, т. е. расстояние между двумя ядрами, заметно меньше суммы двух радиусов отдельных атомов. Так, радиус атома водорода равен 0,053 нм, и если бы электронные орбитали обоих атомов не проникали друг в друга, то длина связи должна была бы быть равной $0,053 + 0,053 = 0,106$ нм. В действительности же длина связи равна 0,074 нм. Следовательно, при образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных орбиталей атомов с образованием области, которая располагается между центрами обоих ядер и имеет более высокую электронную плотность по сравнению с плотностью исходных атомных орбиталей:



Наличие области с повышенной электронной плотностью между ядрами является обязательным и достаточным признаком химической связи между ними в любых молекулах. На рис. 8.2 приведена схема образования химической связи между атомами: ядра как бы стягиваются уплотненной частью общего электронного облака в единую устойчивую систему.

Характерной особенностью ковалентной связи является ее насыщенность, направленность и полярность.

К вопросу о насыщенности ковалентной связи непосредственное отношение имеет тот факт, что ковалентная связь может быть образована за счет пары электронов, принадлежащей одному из двух соединившихся атомов. Рассмотрим, например, механизм образования иона аммония NH_4^+ .

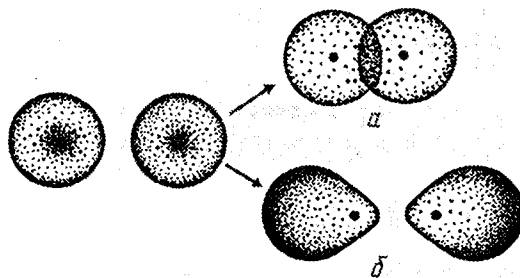
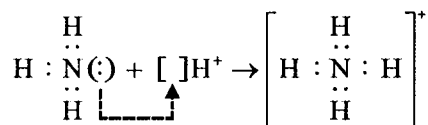


Рис. 8.2. Схема взаимодействия между атомами:
 а – взаимодействие, приводящее к химической связи;
 б – взаимодействие, не приводящее к химической связи

Атом азота имеет три неспаренных электрона на p -подуровне, которые могут быть использованы для образования трех ковалентных связей в молекуле аммиака NH_3 . Помимо трех неспаренных электронов на p -подуровне атом азота имеет на том же внешнем уровне неподеленную пару s -электронов, которая также может принять участие в образовании химической связи, если какой-либо другой атом (в нашем случае – ион водорода) предоставит свободную атомную орбиталь:



Образовавшиеся при этом четыре ковалентные связи становятся неразличимыми, т. е. образуются четыре тождественные между собой по длине и прочности связи.

Такого рода взаимодействие получило название **донорно-акцепторного** механизма образования связи. **Донором** называется атом, предоставляющий в общее пользование свою электронную пару, а **акцептором** – атом или ион, предоставляющий свою свободную атомную орбиталь. В нашем примере донором является атом азота, акцептором – ион водорода, т. е. протон.

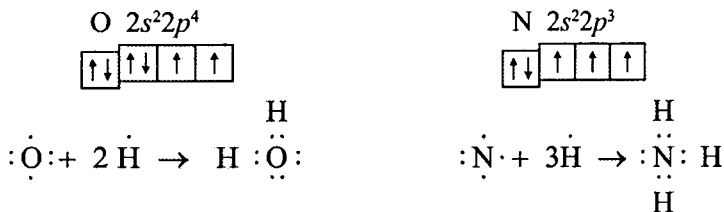
Из рассмотрения особенностей донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи следует, что способность атомов образовывать ковалентные связи обуславливается не только одно-

электронными, но и двухэлектронными орбиталями, а также наличием свободных орбиталей. Таким образом, валентность элемента в общем случае определяется числом орбиталей, используемых при образовании химической связи.

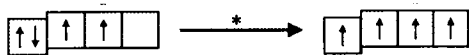
У элементов 2-го периода имеются четыре валентные орбитали (одна s - и три p -орбитали), поэтому максимально возможное число образуемых их атомами ковалентных связей равно четырем. У элементов 3-го и последующих периодов роль валентных орбиталей могут играть также свободные внешние d -орбитали, а для элементов 5-го и последующих периодов – даже f -орбитали.

Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей получила название **насыщаемости** ковалентной связи.

Таким образом, валентность химического элемента соответствует числу ковалентных связей, которые может образовать данный элемент, причем в образовании связей принимают участие все одноэлектронные орбитали. Например, атом кислорода может соединяться с двумя, а атом азота, соответственно, с тремя одновалентными атомами водорода:



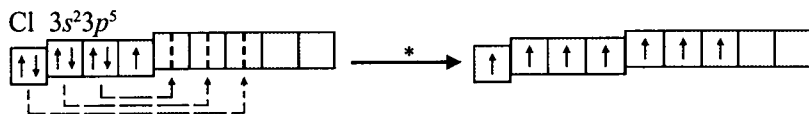
Во многих случаях число неспаренных электронов увеличивается за счет возбуждения атомов. Например, атом углерода при возбуждении*, т. е. при переходе одного s -электрона на p -подуровень, приобретает четыре одиночных электрона, вследствие чего может соединяться с четырьмя атомами водорода:



Понятно, что подобное «распаривание» электронных пар возможно только в том случае, если затрачиваемая на это энергия компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых

*На нижеприведенных схемах процесс возбуждения атома условно обозначается звездочкой *.

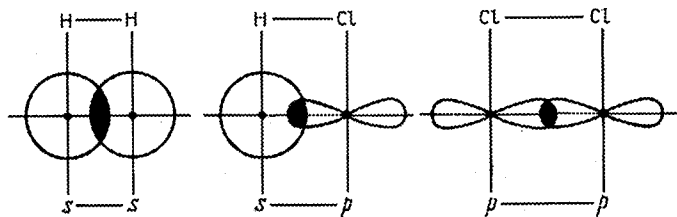
связей. Именно этим объясняется, например, тот факт, что хлор, в отличие от фтора, может проявлять переменную валентность. Действительно, при возбуждении атома хлора его внешние s - и p -электроны могут переходить на d -подуровень:



В отличие от хлора, атом фтора не располагает свободным d -подуровнем, а для перевода его внешних s - и p -электронов на следующий электронный уровень требуется очень большая энергия, которая не может компенсироваться энергией, выделяющейся при образовании новых связей. Вот почему фтор во всех своих соединениях проявляет валентность, равную единице.

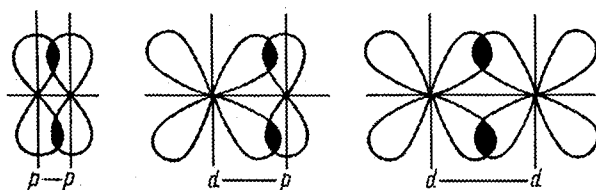
Направленность ковалентной связи. Как отмечалось выше, образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных орбиталей взаимодействующих атомов. Но такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных орбиталей; при этом область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Иначе говоря, ковалентная связь обладает *направленностью*.

Для s -орбиталей характерна сферическая симметрия, и они могут образовывать связи одинаковой прочности в любом направлении. Связи же, образованные p -орбиталями, вследствие того что они ориентированы в пространстве определенным образом (по осям координат), обладают направленностью. Так, при образовании связи между s -орбиталью одного атома и p -орбиталью другого атома максимальное перекрывание электронных облаков обеспечивается вдоль линии, соединяющей центры атомов. Такие связи называются **σ -связями**. Примером молекул, образованных за счет σ -связи, могут служить молекулы H_2 , HCl , Cl_2 :



Квантовомеханические расчеты показывают, что степень перекрывания электронных облаков, а следовательно, и прочность соответствующей связи, увеличивается в ряду $s-s < s-p < p-p$.

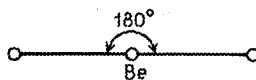
При образовании связей p -электронами возможно также боковое перекрывание p -орбиталей, когда перекрывание электронных облаков происходит по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов. Такая связь получила название π -связи. Она может возникнуть также за счет перекрывания d - и p -электронных облаков или d -облаков. Схематически образование π -связи можно представить следующим образом:



Гибридизация атомных орбиталей. Если в образовании ковалентных связей участвуют электроны одного уровня, то возможно возникновение так называемых гибридных орбиталей.

Рассмотрим, например, особенности строения молекул BeCl_2 , BCl_3 и CCl_4 . В каждой из этих молекул длина и энергия связи центрального атома с атомами хлора совершенно одинаковы. Об этом, в частности, свидетельствуют симметричные формы этих молекул:

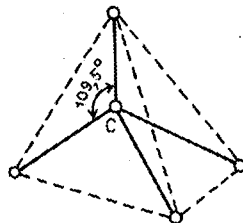
у BeCl_2 — линейная



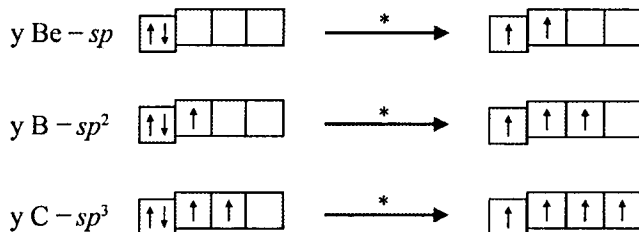
у BCl_3 — треугольная (плоская)



у CCl_4 — тетраэдрическая (объемная)



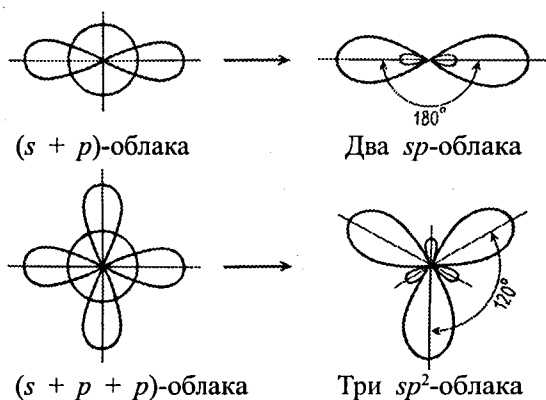
Однако в возбужденном состоянии электроны в центральных атомах этих молекул относятся к разным типам:

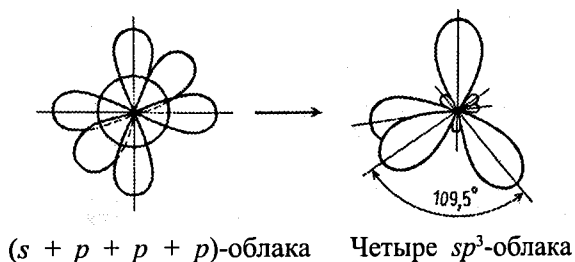


Казалось бы, что связи, образуемые этими электронами, различными и по энергии, и по геометрии занимаемых ими орбиталей, должны быть неравноценными, однако структурные исследования показывают, что все они абсолютно одинаковы.

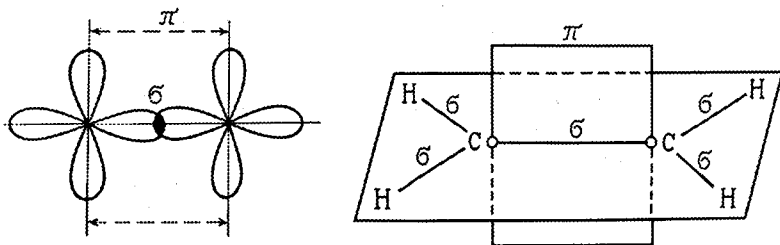
Для объяснения этого факта Слейтером и Полингом было выдвинуто предположение о том, что в образовании связей s - и p -орбитали могут участвовать не в чистом, а в некотором *смешанном*, или *гибридном* состоянии. Гибридная электронная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую. Следовательно, химическая связь, образованная за счет участия гибридного облака, должна быть более прочной, чем связь за счет отдельных s - и p -орбиталей.

Образование гибридных орбиталей можно схематически изобразить следующим образом:



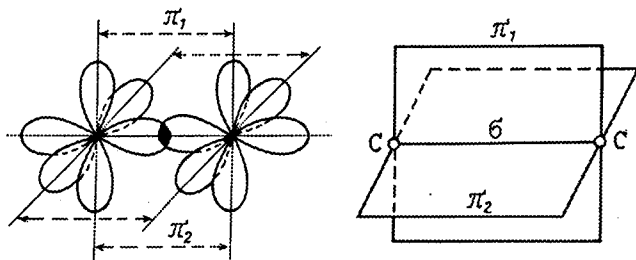


Рассмотрим, например, химические связи в молекуле этилена C_2H_4 . Анализ возможных вариантов образования связей в данной молекуле показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, система с наименьшей потенциальной энергией возникает, когда одна s -орбиталь и две p -орбитали атомов углерода образуют три sp^2 -гибридные орбитали, а третья p -орбиталь остается «чистой». Как показано выше, при sp^2 -гибридизации электронные орбитали расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три σ -связи: одну связь C–C и две связи C–H, которые лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Экспериментальное исследование показывает, что молекула C_2H_4 действительно имеет плоское строение. Очевидно, что оставшиеся негибридизованными p -орбитали атомов углерода образуют π -связь. Ввиду стремления электронов разных связей избегать друг друга π -связь располагается в плоскости, перпендикулярной той, в которой лежат σ -связи, что схематически можно изобразить следующим образом:



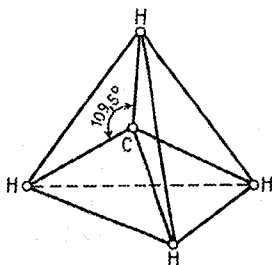
Таким образом, две связи между атомами углерода в молекуле этилена неодинаковы: одна из них σ -связь, другая – π -связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрытие орбиталей при образовании π -связи между атомами углерода меньше, и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядра, чем при образовании σ -связи. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь. Ввиду меньшей прочности π -связей между атомами углерода по сравнению с σ -связями энергия двойной связи $C=C$ меньше удвоенного значения энергии ординарной связи. Поэтому образование из двойной связи двух ординарных σ -связей приводит к выигрышу энергии, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью.

В молекуле ацетилена $HC\equiv CH$ только два электрона углеродного атома образуют гибридные орбитали – происходит sp -гибридизация. Две sp -гибридные орбитали располагаются под углом 180° друг к другу; эти орбитали образуют σ -связь между атомами углерода и связи $C-H$. Молекула C_2H_2 имеет линейную структуру. Две p -орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу. Эти орбитали образуют две π -связи, электронные орбитали которых располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях, что схематически можно изобразить так:

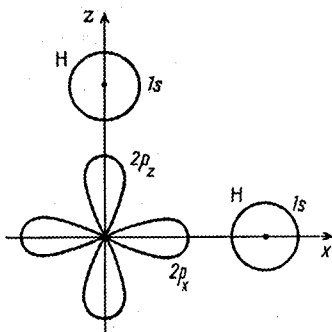


Рассмотрим несколько примеров образования химической связи с участием sp^3 -гибридных орбиталей. В молекуле метана все восемь электронов, находящихся на гибридных орбиталях атома углерода, участвуют в образовании ковалентных связей $C-H$. Атом углерода находится в центре тетраэдра, а ато-

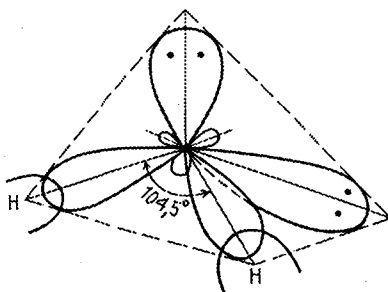
мы водорода — в вершинах тетраэдра. Валентный угол HCH составляет $109,5^\circ$:



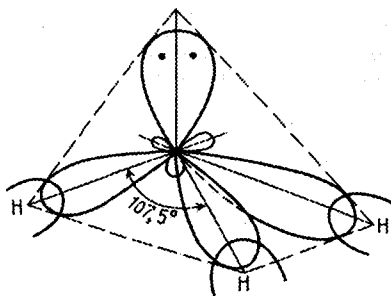
В молекуле воды угол между двумя связями O—H, казалось бы, должен быть близок к 90° (вследствие ортогональности p -орбиталей):



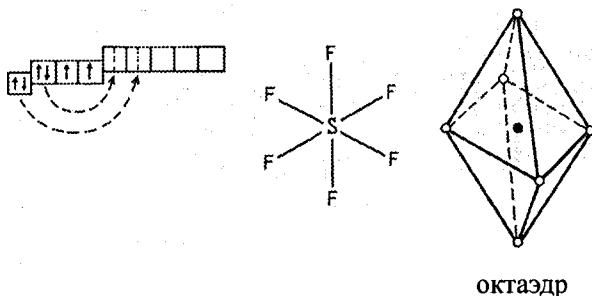
Однако в действительности он ближе к тетраэдрическому углу $104,5^\circ$. Объясняется это тем, что в атоме кислорода при образовании молекулы воды также осуществляется sp^3 -гибридизация орбиталей. Однако, в отличие от молекулы метана, в молекуле воды из четырех электронных пар, находящихся на гибридных орбиталях, только две осуществляют ковалентную связь с атомами водорода, а остальные две электронные пары остаются неподеленными, что приводит к асимметрии электронных облаков, т. е. к искажению тетраэдра (за счет взаимного отталкивания неподеленных электронных пар). Таким образом, молекула воды имеет угловое строение (поскольку атомы водорода занимают только две вершины искаженного тетраэдра):



Гибридизация типа sp^3 происходит и у атома азота в молекуле аммиака. Валентный угол HNH составляет $107,5^\circ$, т. е. он еще ближе к тетраэдрическому углу, поскольку, в отличие от молекулы воды, в молекуле аммиака имеется только одна неподеленная электронная пара. Таким образом, молекула аммиака имеет пирамидальную форму, поскольку атомы водорода занимают только три вершины искаженного тетраэдра:



В образовании гибридных связей могут участвовать и d -электроны. Форма образующихся при этом молекул зависит от типа гибридизации. Например, молекула гексафторида серы SF_6 имеет октаэдрическую форму, ибо в образовании связей с шестью атомами фтора принимают участие все шесть валентных электронов атома серы, так как в возбужденном состоянии электронная конфигурация атома серы соответствует sp^3d^2 -гибридизации орбиталей:



Образование гибридных связей с участием d -электронов будет подробно рассматриваться при изучении комплексных соединений d -элементов (гл. 12).

Полярность ковалентной связи. Если молекула образована одинаковыми атомами, общая электронная пара принадлежит обоим атомам в равной мере и оба атома электрически нейтральны. Однако в тех случаях, когда молекула состоит из разных атомов, связующая электронная пара смещена в сторону того атома, который обладает большей электроотрицательностью. Ковалентная связь, при образовании которой электронная пара смещена в сторону одного из атомов, называется **полярной связью**.

При образовании полярной ковалентной связи средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй — избыточный положительный заряд; эти заряды называют **эффективными зарядами** атомов в молекуле (обозначают δ^- и δ^+). Например, эффективные заряды атомов хлора и водорода в молекуле HCl равны $\delta_{\text{Cl}} = -0,18$, а $\delta_{\text{H}} = +0,18$ заряда электрона.

Полярные молекулы можно рассматривать как электрические диполи, в которых разные по знаку, но одинаковые по величине заряды расположены на определенном расстоянии друг от друга. Расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле называется **длиной диполя l** (не смешивать с длиной связи: для отдельной связи длина диполя всегда меньше длины связи из-за несовпадения центров тяжести зарядов с центрами ядер атомов). Чем больше длина диполя, тем больше полярность молекул.

Для оценки полярности молекул обычно пользуются **дипольным моментом** μ , представляющим собой произведение величины элементарного электрического заряда e на длину диполя l :

$$\mu = e \cdot l.$$

Единица измерения дипольных моментов молекул носит название **дебай (D)** (в честь голландского ученого П. Дебая). В единицах СИ

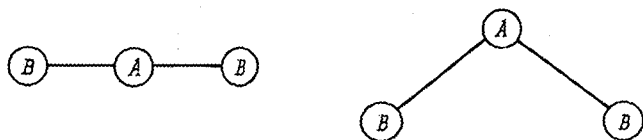
$$1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Дипольный момент – векторная величина. Направление его условно принимают от положительного заряда к отрицательному – в сторону смещения связующего электронного облака. Дипольные моменты экспериментально определены для различных связей и большого числа веществ (они имеют значения от 0 до 11 D).

Следует различать полярность молекулы и полярность связи. Для двухатомных молекул типа AB эти понятия совпадают; в таких молекулах, чем больше разность относительных электроотрицательностей элементов, тем больше дипольный момент. Это видно, например, при сравнении значений дипольных моментов μ в молекулах галогеноводородов HG и электроотрицательности ЭО соответствующих галогенов:

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
ЭО атома галогена в HG	3,98	3,16	2,96	2,66
μ , D	1,91	1,08	0,79	0,42

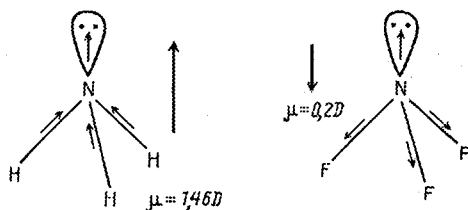
Наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы часто позволяет судить о ее геометрическом строении. Например, для молекулы типа AB_2 возможно линейное или угловое строение:



Линейная структура характеризуется симметричным распределением зарядов и соответствует неполярной молекуле. Напротив, в молекуле, имеющей угловое строение, заряды распределяются асимметрично; такая молекула полярна. Из того факта, что молекула CO_2 неполярна, а молекула SO_2 обладает дипольным моментом, можно сделать вывод о линейном строении молекулы диоксида углерода и угловом строении молекулы диоксида серы.

Зависимость между полярностью молекулы и полярностью связей между атомами в этой молекуле неоднозначна. Так, отсутствие в молекуле полярных связей обуславливает и неполярность самой молекулы. Напротив, наличие в молекуле полярных связей еще не означает полярности молекулы. Например, линейная молекула диоксида углерода $O = C = O$ и треугольная молекула трифторида бора BF_3 неполярны, хотя имеют полярные связи. Неполярность этих молекул объясняется совпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в них вследствие симметричности расположения связей в молекулах. В большинстве случаев неполярными являются также молекулы, содержащие гибридизированные связи типа sp , sp^2 , sp^3 , d^2sp^3 . Молекулы, связи в которых образованы двумя или тремя чистыми p -орбиталями (например, H_2S , $AsCl_3$), полярны.

Следует отметить, что неподеленные электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях, могут вносить заметный вклад в суммарный дипольный момент молекулы, поскольку гибридное облако смещено от ядра. Например, в молекуле фторида азота NF_3 , построенной в виде треугольной пирамиды, связи $N-F$ значительно полярнее, чем связи $N-H$ в молекуле аммиака, также имеющей пирамидальное строение. Казалось бы поэтому, суммарный дипольный момент молекулы NF_3 должен быть больше суммарного дипольного момента молекулы NH_3 . В действительности же все наоборот. Дело в том, что дипольные моменты связей $N-F$ частично компенсируются противоположно направленным дипольным моментом неподеленной электронной пары атома азота*, тогда как в молекуле NH_3 подобной компенсации не происходит, что схематически можно показать следующим образом:



* Наличие дипольного момента у неподеленной электронной пары, находящейся на гибридной орбитали, объясняется тем, что центр электронного заряда этой пары не совпадает с центром положительного заряда ядра атома (так как гибридное электронное облако смещено относительно ядра атома).

(На схеме тонкими стрелками, направленными от «+» к «-», показаны дипольные моменты отдельных связей, а жирными – суммарные дипольные моменты молекул).

Из этого примера следует, что нельзя судить о полярности связей в молекуле только по ее суммарному дипольному моменту, не учитывая влияния неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях.

8.2. Ионная связь

Как указывалось выше, в основе теории ионной связи лежит представление об электростатическом взаимодействии положительно заряженных катионов с отрицательно заряженными анионами.

Наиболее типичными представителями ионных соединений являются такие бинарные соединения, как галогениды щелочных металлов типа NaCl, поскольку образование однозарядных катионов, изоэлектронных* атомам благородных газов, наиболее легко осуществляется атомами щелочных металлов. Что касается образования анионов, изоэлектронных атомам благородных газов, то это свойственно только галогенам, ибо присоединение к их атомам одного электрона энергетически выгодно. Для всех остальных неметаллов имитация электронной оболочки атома благородного газа означала бы присоединение двух и более электронов, что потребовало бы большой затраты энергии и потому является неосуществимым процессом. Вот почему нельзя считать оправданной трактовку таких соединений, как $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$, $\text{Al}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ti}^{4+}\text{C}^{4-}$ и т. д. Действительно, в кристаллических решетках многих оксидов (например, BeO, ZnO, CuO, PtO, PdO и др.) каждый атом металла связан с четырьмя ближайшими атомами кислорода, каждый из которых, в свою очередь, связан с четырьмя атомами металла, ибо атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре гибридные σ -связи, направленные к вершинам тетраэдра.

Участие неподеленных электронных пар атома кислорода в образовании тетраэдрической конфигурации приводит к уменьшению эф-

* *Изоэлектронными* (от греческого «изос» – одинаковый) называются ионы, обладающие одинаковой структурой электронных уровней.

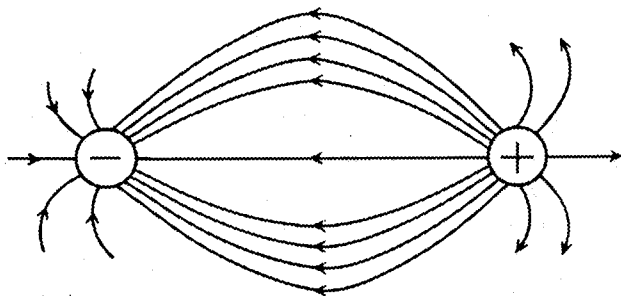


Рис. 8.3. Силовые линии в электрическом поле, образованном двумя разноименными зарядами, одинаковыми по величине

фактивного, т. е. реального, заряда атома металла. Например, эффективный заряд атома цинка в оксиде цинка составляет $+0,5$, что в четыре раза меньше заряда, формально приписываемого иону цинка Zn^{2+} . Поэтому в таких соединениях, как оксиды и сульфиды, не образуется «чисто» ионная связь: здесь химическая связь всегда носит частично ковалентный характер. Вместе с тем многозарядные сложные анионы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. п.) энергетически вполне устойчивы, ибо характер этих анионов не атомный, а молекулярный: отрицательный заряд распределен между всеми атомами так, что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

При рассмотрении ковалентной связи было отмечено, что ей присуща насыщенность, а также направленность, связанная с пространственной конфигурацией электронных орбиталей. Ионная связь не обладает ни насыщенностью, ни направленностью.

Если представить ионы в виде заряженных шаров, то силовые поля их равномерно распределяются во всех направлениях (рис. 8.3). Вследствие этого взаимодействие разноименно заряженных ионов может осуществляться в любом направлении (силы притяжения между этими зарядами будут зависеть только от расстояния между ними, но не от направления, по которому эти заряды сближаются).

Из рис. 8.3 видно также, что хотя система, образованная рассматриваемыми зарядами, в целом электронейтральна, электрическое поле вокруг положительного и отрицательного зарядов (ионов) не исчезает. Это означает, что два близко расположенных разноименных иона не теряют способности взаимодействовать с ионами противоположного знака. В этом и проявляется отсутствие насыщенности у

ионной связи. Число ионов противоположного знака, которое может окружить данный ион, определяется только равновесием между силами их притяжения к этому иону и силами их взаимного отталкивания, а также соотношением между размерами ионов.

Отсутствие насыщаемости и направленности у ионной связи объясняет тот факт, что ионные молекулы галогенидов существуют лишь при высокой температуре в газовой фазе. При понижении же температуры до обычной наблюдается их ассоциация (объединение), которая приводит к образованию кристаллов с ионной связью.

Следует подчеркнуть, что образование идеальной ионной связи A^+B^- не может быть реализовано даже в таких считающихся ионными соединениях, как галогениды щелочных металлов. Дело в том, что в силу волновых свойств электрона вероятность нахождения его вблизи ядра атома A хотя и мала, но все же отлична от нуля. Поэтому в таких бинарных соединениях компоненты A^+ и B^- отличаются от истинных ионов, рассматриваемых в свободном состоянии. Например, во фториде лития LiF длина связи равна 0,152 нм. Если бы связь была образована ионами Li^+ и F^- с зарядом $+1$ и -1 соответственно, то дипольный момент ее должен был быть равным 7,4 D . В действительности же дипольный момент этой связи равен примерно 6,4 D . Это означает, что эффективные заряды ионов составляют в данном случае: $Li^{+0,87}$ и $F^{-0,87}$ (т. е. степень ионности связи составляет примерно 87 %).

Представление о влиянии общей электронной пары на характер химической связи можно получить из нижеприведенной схемы:

Состав молекулы	Cl_2	HCl	$NaCl$
Положение связующей электронной пары	$Cl:Cl$	$H :Cl$	$Na :Cl$
Тип химической связи	Ковалентная	Ковалентная полярная	Ионная

Таким образом, принципиального различия в механизме возникновения ковалентной и ионной связи нет. Эти виды связи отличаются лишь степенью поляризации, т. е. смещения общих электронов: чем больше различаются взаимодействующие атомы своей электроотрицательностью, тем в большей степени общая электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. При образовании ионной связи спаренные электроны практически теряют связь с одним из взаимодействующих атомов.

В многоатомных молекулах сложных веществ часть атомов может быть связана ионной связью, часть — ковалентной, причем

ковалентные связи могут быть как полярными, так и неполярными. В таких случаях полярность молекулы в целом зависит как от степени полярности отдельных связей, так и от их расположения в молекуле, т. е. от строения многоатомной молекулы.

8.3. Химическая связь в кристаллах

При обычных условиях неметаллы существуют в твердом, жидком и газообразном состояниях; металлы же, за исключением ртути, — только в твердом состоянии. Агрегатное состояние вещества зависит как от внешних условий (температуры и давления), так и от природы образующих вещество материальных частиц (ионов, атомов или молекул) и характера их взаимодействия.

Твердое вещество может быть кристаллическим или аморфным. Кристаллическое состояние характеризуется строго определенным расположением частиц друг относительно друга.

Существует четыре типа наиболее четко выраженных связей, имеющих место в кристаллических телах: 1) ковалентная (или атомная); 2) металлическая; 3) ионная; 4) межмолекулярная. В соответствии с этими четырьмя типами связи кристаллические структуры подразделяются на четыре типа: 1) атомная; 2) металлическая; 3) ионная; 4) молекулярная кристаллические решетки (рис. 8.4).

В узлах *атомных* кристаллических решеток находятся нейтральные атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, обладающих атомной решеткой, сравнительно немного; к ним относятся алмаз, кремний, соединения некоторых элементов с углеродом и кремнием — карбиды и силициды. Поскольку ковалентные связи между всеми атомами абсолютно одинаковы, то в структуре атомного кристалла невозможно выделить отдельные молекулы, т. е. весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую макромо-

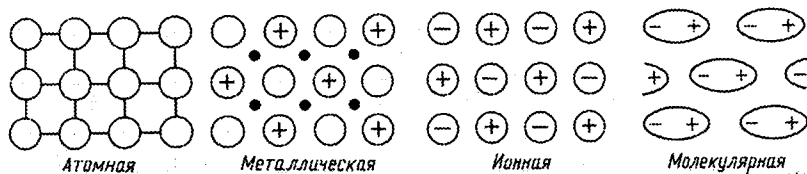


Рис. 8.4. Основные типы кристаллических решеток твердого вещества

лекулу. Именно наличие весьма прочных ковалентных связей обуславливает характерные свойства таких веществ: твердость, тугоплавкость и малую летучесть. Вещества, имеющие атомные решетки, относятся к числу практически нерастворимых веществ.

В узлах *металлических* решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны могут передвигаться между ними в различных направлениях, создавая своеобразный электронный газ. Такое строение решетки металлов (и их сплавов) обуславливает их большую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность, ибо при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла – составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

В узлах *ионных* кристаллических решеток попеременно находятся положительные и отрицательные ионы, удерживаемые силами электростатического притяжения. Как и в случае атомных решеток, в ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы, ибо силы взаимодействия каждого иона со всеми его окружающими ионами противоположного знака абсолютно равноценны; поэтому весь ионный кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу (рис. 8.5). Поскольку ионные связи являются прочными, то ионные соединения имеют высокие температуры плавления и обладают малой летучестью, а также отличаются большой твердостью, хотя обычно несколько уступают в этом отношении веществам с атомной решеткой. Ионные кристаллические решетки характерны для большинства солей, оксидов и гидроксидов.

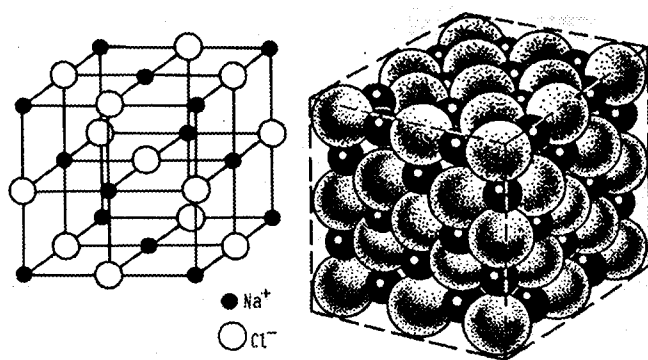


Рис. 8.5. Схема и модель решетки хлорида натрия

В узлах *молекулярных* кристаллических решеток находятся молекулы. Большинство веществ с ковалентной связью образует кристаллы именно такого типа. Молекулярные решетки образуют твердые водород, хлор, диоксид углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу. Молекулы, находящиеся в узлах решетки, образованы за счет очень прочной ковалентной связи, а друг с другом они связаны межмолекулярными силами, имеющими электрическую природу. Если молекулы полярны, то происходит электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое *ориентационным эффектом*. Если молекулы неполярны, то ориентационный эффект отсутствует, но под действием окружающей среды (молекул, атомов, ионов) неполярные молекулы поляризуются (за счет деформации электронных оболочек) и в них возникает индуцированный (наведенный) дипольный момент и, таким образом, имеет место *индукционный эффект*. Третьей составляющей межмолекулярных сил (кроме ориентационного и индукционного взаимодействия) является так называемый *дисперсионный эффект*, обусловленный возникновением мгновенных дипольных моментов. Например, в случае образования кристаллов благородных газов, построенных из отдельных атомов, мгновенные диполи образуются из-за того, что электронная оболочка атома может на какой-то момент оказаться смещенной от своего «центра тяжести», а ядро, испытывая колебания, периодически выходит из положения равновесия. Проходит очень короткий промежуток времени и диполь исчезает, но на смену ему приходят новые, и атомы продолжают оставаться сцепленными между собой, если только температура достаточно низка, и поступательное движение атомов происходит не очень быстро.

Так как межмолекулярные силы значительно слабее сил химической связи, то молекулярные кристаллы легкоплавки, характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика. Например, кристаллы парафина очень мягки, хотя ковалентные связи C—C в углеводородных молекулах, из которых состоят эти кристаллы, столь же прочны, как и связи в алмазе.

Прочность кристаллической структуры определяется величиной *энергии кристаллической решетки*. Под энергией кристаллической

решетки U_0 понимают работу, которую необходимо затратить для разъединения частиц, образующих кристалл. Эту величину обычно относят к одному молю вещества. В таблице приведены значения данной величины для некоторых структур.

Энергия некоторых кристаллических структур

Вещество	Связь	U_0 , кДж/моль	Вещество	Связь	U_0 , кДж/моль
NaCl	Ионная	753	Ag	Межмолекулярная	7,5
SiC	Ковалентная	1184	CH ₄	Межмолекулярная	10,0
Na	Металлическая	109	H ₂ O (лед)	Водородная	50,2

Кристаллическая решетка разрушается при плавлении, испарении (сублимации) или растворении вещества. Поэтому значения энтальпии плавления, сублимации и растворения зависят от энергии кристаллической решетки. При прочих равных условиях растворимость солей тем больше, чем меньше энергия их кристаллической решетки.

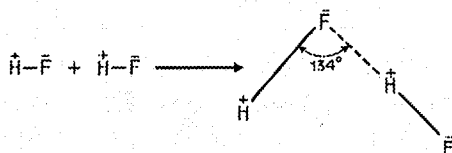
Из таблицы видно, что кристаллические структуры, образованные за счет межмолекулярного взаимодействия, характеризуются минимальными значениями U_0 , однако энергия кристаллической решетки льда составляет значительную величину. Дело в том, что в случае льда мы встречаемся с так называемой *водородной связью*, представляющей собой один из вариантов специфических межмолекулярных взаимодействий. Название последней показывает, что в ее образовании принимает участие атом водорода. Этот тип связи очень распространен и играет значительную роль во многих химических процессах.

Возникновение водородной связи можно объяснить действием электростатических сил. В молекуле воды между атомами водорода и кислорода существует полярная ковалентная связь. При ее образовании связующая электронная пара сильно смещается к атому кислорода, который характеризуется высокой электроотрицательностью. В результате этого атом кислорода приобретает отрицательный заряд, а ядро водорода (протон) почти полностью лишается электронного облака. Между протоном и отрицательно заряженным атомом кислорода соседней молекулы воды возника-

ет электростатическое притяжение. Протон, обладающий ничтожно малыми размерами, способен проникать в электронную оболочку других атомов, что приводит к образованию водородной связи. В результате происходит ассоциация молекул воды и связывание их в димеры, тримеры, тетрамеры и т. д.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Она характерна прежде всего для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Соответственно меняется и энергия водородной связи. Так, энергия водородной связи $\text{H}\cdots\text{F}$ (эту связь принято обозначать точками) составляет ≈ 40 кДж/моль, связи $\text{H}\cdots\text{O} \approx 20$ кДж/моль, $\text{H}\cdots\text{N} \approx 8$ кДж/моль. Этой энергии достаточно, чтобы привести к образованию ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, которые в ряде случаев существуют не только в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар.

Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул фтороводорода HF может быть представлен следующей схемой:



Здесь пунктиром обозначена водородная связь, а знаки «+» и «-» относятся к эффективным зарядам атомов.

Благодаря водородным связям фтороводородная кислота, в отличие от ее аналогов HCl , HBr , HI , способна образовывать соли типа NaHF_2 , KHF_2 , в которых имеется ион FHF^- .

Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак. Так, если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около -100°C и температуру кипения около -80°C .

В заключение следует подчеркнуть, что рассмотренные выше основные типы химической связи (ионная, ковалентная, металли-

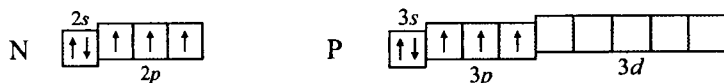
ческая и межмолекулярная) — лишь предельные типы, которые далеко не всегда проявляются в чистом виде. Чаще всего в реальных кристаллах осуществляются разнообразные случаи связей переходного характера.

Задания к главе 8

8.1. Объясните, почему существует пентафторид фосфора PF_5 , но не существует пентафторид азота NF_5 .

Решение. Азот и фосфор входят в состав главной подгруппы V группы периодической системы элементов и имеют одинаковую конфигурацию внешнего электронного уровня ns^2np^3 . Но азот находится во 2-м периоде, следовательно, внешний электронный уровень атома азота состоит из s - и p -подуровней (так как число подуровней равно номеру уровня). Фосфор находится в 3-м периоде, следовательно, внешний электронный уровень состоит из s -, p - и d -подуровней.

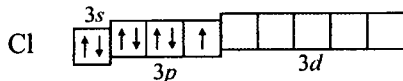
Схемы распределения валентных электронов атомов азота и фосфора по подуровням внешнего электронного уровня таковы:



В отличие от атома азота, атом фосфора имеет свободный d -подуровень, следовательно, при возбуждении атома фосфора возможен переход одного $3s$ -электрона на $3d$ -подуровень; при этом валентность фосфора становится равной пяти, которую он и проявляет в своем пентафториде PF_5 .

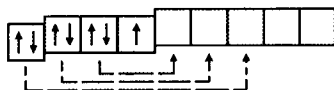
8.2. Объясните, почему для галогенов более характерны нечетные степени окисления, чем четные.

Решение. Рассмотрим, например, распределение электронов на внешнем уровне атома хлора:



Из этой схемы следует, что атом хлора в основном состоянии способен образовать одну химическую связь (в зависимости от

электроотрицательности атома-партнера степень окисления хлора может принимать значения $-I$ или $+I$). Однако при возбуждении атома хлора происходит распаривание электронных пар за счет перехода p - и s -электронов на d -подуровень; в этом случае число неспаренных электронов хлора последовательно возрастет до трех, пяти и семи:



Такие же значения принимает в образующихся при этом соединениях хлора его степень окисления.

Аналогично обстоит дело со степенью окисления брома и иода. У атома фтора, находящегося во 2-м периоде периодической системы, отсутствуют d -орбитали, поэтому фтор, являясь к тому же самым электроотрицательным элементом, всегда проявляет в своих соединениях степень окисления $-I$.

8.3. Длина диполя молекул хлороводорода l_{HCl} и иодоводорода l_{HI} равна $2,23 \cdot 10^{-9}$ см и $8,68 \cdot 10^{-10}$ см соответственно. Определите, в какой молекуле связь менее полярна, подтвердив свой выбор расчетом.

Решение. Учитывая, что элементарный заряд, равный заряду электрона, составляет $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а $1 D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, рассчитаем значения дипольных моментов молекул HCl и HI:

$$\mu_{\text{HCl}} = e \cdot l_{\text{HCl}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 2,23 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 3,57 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м},$$

$$\text{или } 3,57 \cdot 10^{-30} / (3,3 \cdot 10^{-30}) = 1,08 D.$$

$$\mu_{\text{HI}} = e \cdot l_{\text{HI}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 8,68 \cdot 10^{-12} \text{ м} = 1,39 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м},$$

$$\text{или } 1,39 \cdot 10^{-30} / (3,3 \cdot 10^{-30}) = 0,42 D.$$

Таким образом, менее полярна связь в молекуле HI, так как $\mu_{\text{HI}} < \mu_{\text{HCl}}$.

8.4. Межъядерные расстояния ($d_{\text{I-I}}$) и ($d_{\text{Cl-Cl}}$) в молекулах I_2 и Cl_2 равны $2,7 \cdot 10^{-10}$ м и $2,0 \cdot 10^{-10}$ м соответственно. Рассчитайте длину связи в молекуле хлорида иода ICl ($d_{\text{I-Cl}}$).

Решение. Учитывая, что приближенную оценку длины ковалентной связи $d_{\text{A-B}}$ в молекуле АВ можно осуществить по формуле

$$D_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B})/2,$$

где d_{A-A} и d_{B-B} – межъядерные расстояния в молекулах A_2 и B_2 , рассчитаем длину связи I–Cl:

$$d_{I-Cl} = (d_{I-I} + d_{Cl-Cl})/2 = (2,7 + 2,0) \cdot 10^{-10}/2 = 2,35 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

или 0,235 нм.

8.5. Константа кристаллической решетки хлорида калия KCl равна $3,16 \cdot 10^{-10}$ м, а радиус иона хлора r_{Cl^-} равен $1,81 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте эффективный радиус иона калия r_{K^+} .

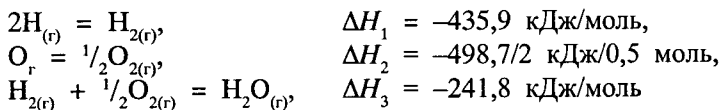
Решение. Эффективными (или кажущимися) радиусами ионов (или атомов) называют радиусы этих частиц, определяемые из предположения, что данные частицы представляют собой касающиеся друг друга шары. При таком допущении **константой решетки** называют расстояние между центрами двух соседних структурных частиц в кристаллической решетке. Таким образом, величина эффективного радиуса иона K^+ равна разности между константой кристаллической решетки KCl и величиной эффективного радиуса иона Cl^- :

$$r_{K^+} = 3,16 \cdot 10^{-10} - 1,81 \cdot 10^{-10} = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,135 \text{ нм}.$$

8.6. Определите энергию связи кислород–водород E_{O-H} в молекуле H_2O , если энергия связей водород–водород и кислород–кислород соответственно равны $E_{H-H} = -435,9$ и $E_{O-O} = -498,7$ кДж/моль, а при сгорании одного моля водорода выделяется 241,8 кДж теплоты.

Решение. Мерой прочности химической связи служит количество энергии, затрачиваемой на разрыв связи. Для двухатомных молекул энергия связи равна величине энергии диссоциации молекулы на атомы (взятой с обратным знаком). Для многоатомных молекул типа AB_n средняя энергия связи E_{A-B} равна $1/n$ части энергии диссоциации этого соединения на атомы. Таким образом, энергия связи O–H равна $1/2$ энергии образования молекулы H_2O из двух атомов водорода и одного атома кислорода (или $1/2$ энергии диссоциации молекулы H_2O на атомы, взятой с обратным знаком).

Используя условия задачи, составим термохимические уравнения, сложив которые, получим уравнение образования одного моля воды из атомов водорода и кислорода:



$$2\text{H}_{(r)} + \text{O}_{(r)} = \text{H}_2\text{O}_{(r)}, \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -927,1 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, средняя энергия связи О–Н равна

$$E_{\text{O-H}} = -927,1/2 = -463,6 \text{ кДж/моль}.$$

8.7. Энергия диссоциации молекулы азота на отдельные атомы равна 225 ккал/моль. Вычислите среднюю энергию связи в электрон-вольтах на связь.

Решение. Поскольку между атомами азота в молекуле N_2 существует тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$, среднее значение энергии связи N-N численно равно $1/3$ энергии диссоциации N_2 (напомним, что в действительности энергия одной из них – σ -связи – несколько выше).

Учитывая, что 1 ккал = 4,184 кДж и 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-22}$ кДж, получим

$$\begin{aligned}
E_{\text{N-N}} &= \frac{225}{3} = 75 \text{ ккал/моль} = 75 \cdot 4,184 = 313,8 \text{ кДж/моль} = \\
&= \frac{313,8}{1,6 \cdot 10^{-22}} = 19,6 \cdot 10^{23} \text{ эВ/моль}.
\end{aligned}$$

Так как в каждом моле азота содержится число Авогадро рассматриваемых связей, то энергия связи в эВ/связь составляет

$$E_{\text{N-N}} = \frac{19,6 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,26 \text{ эВ/связь}.$$

8.8. Масса кубического кристалла NaCl с длиной ребра 19,9 мм равна 29,25 г. Определите длину связи Na-Cl в этом кристалле.

Решение. Задача сводится к нахождению расстояния между ионами Na^+ и Cl^- , находящимися в узлах кристаллической решетки NaCl .

Поскольку масса кристалла составляет 29,25 г/58,5 г/моль = 0,5 моля NaCl , то в кристалле содержится в сумме число Авогадро ионов Na^+ и Cl^- . Следовательно, на одном ребре куба укладывается $\sqrt[3]{6,02 \cdot 10^{23}} = 8,44 \cdot 10^7$ ионов.

Межионное расстояние найдем делением длины ребра куба на число ионов, лежащих на этом ребре:

$$l_{\text{Na-Cl}} = \frac{19,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}}{8,44 \cdot 10^7} = 2,36 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,236 \cdot 10^{-9} \text{ м, или } 0,236 \text{ нм.}$$

8.9. Дайте обоснованный ответ, в каком из перечисленных ниже галогеноводородов длина химической связи в его молекуле минимальна: HF, HCl, HBr, HI.

Решение. В ряду галогенов F–I с ростом заряда ядра растет число электронных уровней и, следовательно, растет величина атомного радиуса r , что приводит к росту межъядерного расстояния в молекулах соответствующих галогеноводородов. Таким образом, наименьшим значением длины связи l обладает связь в молекуле фтороводорода HF.

8.10. Дайте обоснованный ответ, в каком из данных галогенидов степень ионности химической связи максимальна: BaCl_2 , BaF_2 , BaI_2 , CaCl_2 .

Решение. В большинстве случаев полярность химической связи, оцениваемая величиной дипольного момента μ , пропорциональна разности электроотрицательностей $\Delta\text{ЭО}$ атомов элементов, участвующих в образовании связи. Из данных в условии задачи связей Ba–Cl, Ba–F, Ba–I и Ca–Cl наиболее полярной является связь Ba–F, поскольку в данном случае атом Ba связан с атомом наиболее электроотрицательного элемента периодической системы – атомом фтора F. Иными словами, степень ионности связи в молекуле BaF_2 максимальна.

8.11. В ряду галогеноводородов максимальным значением дипольного момента μ обладает молекула фтороводорода HF. Объясните, почему фтороводородная кислота, в отличие от остальных галогеноводородных кислот, относится к числу слабых.

Решение. В водном растворе фтороводородной кислоты происходит ассоциация (объединение) молекул HF за счет образования прочной водородной связи*. Вследствие образования цепочных структур число атомов водорода, способных ионизироваться, заметно падает. Поэтому фтороводород диссоциирует в водных растворах в значительно меньшей степени, чем остальные галогеноводороды: константа диссоциации HF близка к константе диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH .

* Сущность и механизм образования водородной связи рассмотрены выше.

8.12. Радиус атома брома равен 11,4 нм; рассчитайте межъядерные расстояния в молекулах Br_2 и HBr , если радиус атома водорода равен 3,0 нм.

(Ответ: 22,8 нм; 14,4 нм)

8.13. Радиус атома водорода равен 3,0 нм; вычислите радиусы атомов фтора, хлора и иода, если межъядерные расстояния в молекулах галогеноводородов равны: $d_{\text{H-F}} = 9,2$ нм; $d_{\text{H-Cl}} = 12,8$ нм; $d_{\text{H-I}} = 16,2$ нм.

(Ответ: 6,2 нм; 9,8 нм; 13,2 нм)

8.14. Вычислите длину связи C-Cl в молекуле CCl_4 , если длины связей C-C и Cl-Cl равны соответственно 15,4 нм и 19,9 нм.

(Ответ: 17,6 нм)

8.15. Длина связи C-C равна 15,4 нм, а связи S-S – 19,2 нм. Вычислите длины связей H-S в H_2S и C-H в CH_4 , если межъядерное расстояние в молекуле H_2 равно 7,4 нм.

(Ответ: 13,3 нм; 11,4 нм)

8.16. Вычислите длины связей H-O в H_2O и H-N в NH_3 , если межъядерные расстояния в молекулах H_2 , O_2 , и N_2 соответственно равны 7,4 нм, 12 нм, 10,9 нм.

(Ответ: 9,7 нм; 9,1 нм)

8.17. Рассчитайте эффективный радиус иона натрия в кристалле NaF , если константа решетки NaF равна 23,1 нм, а радиус иона F^- равен 13,3 нм.

(Ответ: 9,8 нм)

8.18. Вычислите энергию связи в молекуле HCl , если стандартная энтальпия образования $\text{HCl}_{(г)}$ равна 92,3 кДж/моль, а энергии связей H-H и Cl-Cl соответственно равны (кДж/моль) –435,9 и –242,3.

(Ответ: –431,5 кДж/моль)

8.19. Вычислите среднюю энергию связей H-Se и H-Te для соединений H_2Se и H_2Te , если стандартные энтальпии образования этих соединений соответственно равны 85,77 и 154,39 кДж/моль, а энергия диссоциации молекулы H_2 равна 435,9 кДж/моль.

(Ответ: –175,1 кДж/моль; –140,76 кДж/моль)

8.20. Вычислите среднюю энергию связи N-H в молекуле аммиака, если стандартная энтальпия образования $\text{NH}_{3(г)}$ равна –46,19 кДж/моль, а энергия диссоциации молекул N_2 и H_2 соответственно равна 945,6 и 435,9 кДж/моль.

(Ответ: –390,95 кДж/моль)

ГЛАВА 9

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

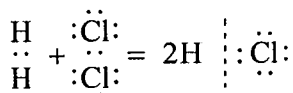
Окислительно-восстановительные процессы имеют важное значение в теории и практике, ибо принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. Так, в основе получения целого ряда химических продуктов, например аммиака, щелочи, сернистого газа, азотной, серной и других кислот, лежат окислительно-восстановительные реакции. Получение в технике и лабораторной практике металлов и неметаллов также основано либо на восстановлении, либо на окислении ряда соединений этих элементов.

Что же представляют собой процессы окисления и восстановления?

Согласно электронной теории, *окислением* называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, а *восстановлением* — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Окислителями служат атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны; *восстановителями* — атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны.

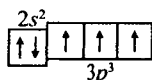
Следует иметь в виду, что не имеет существенного значения, полностью ли электроны переходят к другому атому или только оттягиваются им, — в обоих случаях это свидетельствует об отдаче или присоединении электронов. Например, взаимодействие полярных молекул H_2 и Cl_2 приводит к образованию полярных молекул HCl . При этом происходит лишь перераспределение электронов и оттягивание связующей электронной пары к атомам хлора, т. е. к более электроотрицательным атомам:



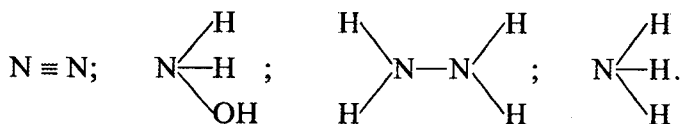
9.1. Степень окисления

Как было показано выше (гл. 8), валентность атома того или иного элемента в его соединении определяется числом общих электронных пар. При этом не учитывается полярность обра-

зовавшихся связей; следовательно, валентность не имеет знака. Например, атом азота имеет на внешнем электронном уровне три неспаренных электрона:

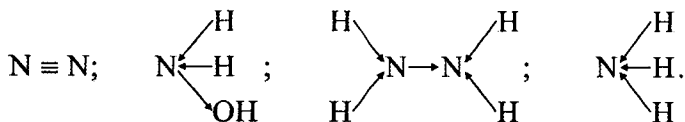


и поэтому валентность азота в молекулах азота N_2 , гидроксилamina NH_2OH , гидразина N_2H_4 и аммиака NH_3 равна трем:



При образовании большинства соединений происходит перераспределение электронной плотности за счет смещения электронной пары к более электроотрицательному атому, в результате чего атомы приобретают тот или иной заряд δ (как правило, дробный), выражающийся в единицах заряда электрона и называемый **эффективным**. Так, эффективные заряды атомов водорода и хлора в молекуле HCl составляют $\delta_H = +0,2\bar{e}$, $\delta_{Cl} = -0,2\bar{e}$. Обычно атому приписывают целочисленное значение заряда, которое называют степенью окисления атома.

Степень окисления — это условный электрический заряд, который получил бы данный атом, если бы каждая общая пара электронов, связывающая его с другими атомами, полностью переместилась к более электроотрицательному атому. Иными словами, **степень окисления** — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Например, в рассмотренных выше соединениях азот по отношению к водороду поляризован отрицательно, а по отношению к кислороду — положительно, так как относительные электроотрицательности азота, водорода и кислорода соответственно равны 3; 2,1; 3,5. Схематически направление смещения общей электронной пары указывают стрелкой:



Таким образом, степень окисления азота в молекулах N_2 , NH_2OH , N_2H_4 , NH_3 равна соответственно 0, $-I$, $-II$, $-III$. Отметим, что степень окисления принято обозначать римскими цифрами, что подчеркивает формальный, условный характер этой величины – в отличие от реальной величины заряда ионов, для обозначения которой используют арабские цифры: например, Ca^{2+} , Al^{3+} .

Каждому элементу соответствует свой определенный набор значений степени окисления, в котором выделяют низшую, высшую и промежуточные степени окисления. Например, для азота низшая степень окисления равна $-III$, высшая – $+V$, остальные – промежуточные. Для большинства элементов высшая степень окисления совпадает с номером группы периодической системы, в которой они располагаются.

При определении степени окисления атома в соединении исходят из следующих предпосылок:

1) степень окисления атомов в простых веществах (O_2 , P_4 , S_8 и т. п.) равна нулю;

2) степень окисления атомов в одноатомных ионах, например Mg^{2+} , S^{2-} , совпадает с зарядом этих ионов (для анионов – это низшая степень окисления данного элемента);

3) щелочные и щелочноземельные металлы в своих соединениях (NaF , $BaCl_2$ и др.) всегда проявляют степень окисления $+I$ и $+II$ соответственно;

4) фтор во всех своих соединениях проявляет степень окисления $-I$;

5) кислород во всех соединениях (кроме OF_2 и пероксидов) проявляет степень окисления $-II$. В соединении OF_2 степень окисления кислорода $+II$, а в соединениях типа K_2O_2 (пероксид калия) степень окисления кислорода равна $-I$;

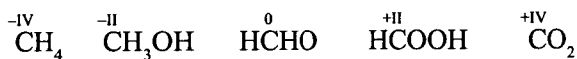
6) степень окисления водорода, связанного с атомами более электроотрицательных элементов, равна $+I$, а в солеобразных гидридах (соединениях с активными металлами, например, NaH , CaH_2) степень окисления водорода равна $-I$;

7) в молекуле алгебраическая сумма значений степени окисления всех образующих ее атомов равна нулю, а в многоатомном ионе – заряду этого иона.

Таким образом, руководствуясь вышеизложенным, легко определить, например, степень окисления атома Mn, входящего в состав перманганата калия KMnO_4 :

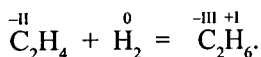


Для того чтобы убедиться в различии понятий «валентность» и «степень окисления», определим, например, степень окисления атома углерода в молекулах метана, метилового спирта, муравьиного альдегида, муравьиной кислоты и диоксида углерода:



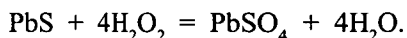
Таким образом, степень окисления является более конкретным понятием, чем валентность; действительно, значения степени окисления атома углерода в вышеприведенных соединениях показывают, что углерод находится в них не в одинаковом состоянии (в то время как, с точки зрения валентности, эти различия не вскрываются, так как углерод во всех своих соединениях четырехвалентен).

Итак, **окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав молекул реагирующих веществ; у окислителей она понижается, а у восстановителей повышается. Например, реакция гидрирования этилена относится к числу окислительно-восстановительных реакций, ибо в результате этой реакции изменяется степень окисления углерода и водорода (хотя валентность этих элементов не изменяется):

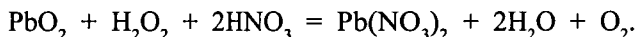


Характер изменения степени окисления атомов элементов в разнообразных окислительно-восстановительных процессах позволяет заключить, что *типичными окислителями* являются те вещества, в состав которых входят атомы, находящиеся в высшей степени окисления. *Типичными восстановителями* являются те вещества, в состав которых входят атомы, находящиеся в низшей сте-

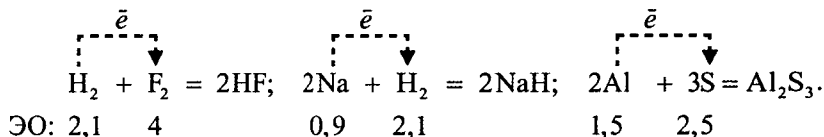
пени окисления. Вещества же, содержащие в своем составе атомы, *находящиеся в промежуточной степени* окисления, могут выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Например, в молекуле пероксида водорода кислород находится в степени окисления $-I$; это – промежуточная степень окисления для кислорода, следовательно, пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (при взаимодействии с более энергичным окислителем). Действительно, при взаимодействии с сульфидом свинца пероксид водорода проявляет окислительные свойства, переводя сульфид в сульфат*:



Наоборот, в реакции с диоксидом свинца в кислотной среде пероксид водорода проявляет восстановительные свойства:



Критерием для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций между простыми веществами может служить величина электроотрицательности химических элементов. Атом с большим значением электроотрицательности является окислителем и захватывает электроны атома с меньшим значением электроотрицательности. Например, пользуясь значениями электроотрицательности H, F, Na, Al и S, легко определить направление перехода электронов в следующих реакциях:



В случае же процессов, протекающих в растворах, направление окислительно-восстановительных реакций можно предвидеть,

* Эта реакция лежит в основе процесса реставрации старинных картин, писанных масляными красками. Дело в том, что входящие в состав красок соединения свинца под действием содержащегося в воздухе сероводорода постепенно превращаются в сульфид свинца PbS – черного цвета. Осторожная обработка потемневших участков картины раствором H_2O_2 позволяет вернуть им первоначальный цвет (так как PbSO_4 – белого цвета).

пользуясь значениями окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных систем*.

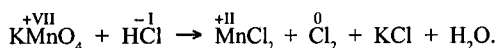
9.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяются в основном два метода: 1) метод электронного баланса и 2) ионно-электронный метод (метод полуреакций).

Рассмотрим оба этих метода на примере одной и той же реакции взаимодействия перманганата калия с концентрированной соляной кислотой (процесс, лежащий в основе лабораторного способа получения газообразного хлора).

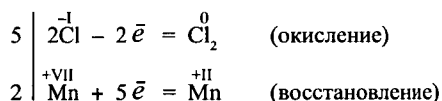
Метод электронного баланса

а) Определяют степень окисления тех атомов, которые изменяют ее в процессе реакции, и записывают ее значения над символом элементов:



б) По изменению степени окисления выявляют окислитель и восстановитель и составляют уравнения электронного баланса реакции: в процессе реакции степень окисления атомов Mn изменилась от +VII до +II, следовательно, атомы Mn восстановились и, таким образом, KMnO_4 является окислителем. Наоборот, степень окисления атомов хлора повысилась с -I до 0, т. е. атомы хлора окислились до свободного хлора, следовательно, соляная кислота является восстановителем.

Записываем уравнения электронного баланса и подбираем коэффициенты, на которые их следует умножить перед суммированием. Смысл этой операции связан с тем, что свободных электронов в окислительно-восстановительной системе нет; они лишь передаются от восстановителя к окислителю.



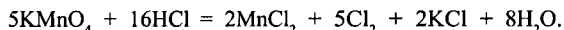
Таким образом, имеем (с учетом найденных коэффициентов):



Далее подбираем коэффициенты перед остальными реагентами: в правой части уравнения кроме пяти молекул хлора имеется еще шесть атомов хлора, во-

* Подробнее об этом будет идти речь в гл. 11 при рассмотрении электрохимических процессов.

шедших в состав KCl и MnCl_2 , поэтому в левой части уравнения необходимо взять 16 молекул HCl , тогда в правой части появится восемь молекул H_2O . Окончательно будем иметь:



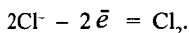
Правильность полученного уравнения проверяем, подсчитав число атомов кислорода в левой и правой частях (по 8 атомов).

Ионно-электронный метод

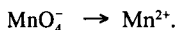
1-й этап. Записываем схему реакции в ионном виде:



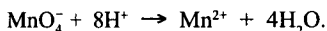
2-й этап. Записываем схему процесса окисления (отдачи электронов):



3-й этап. Записываем схему процесса восстановления (присоединения электронов):

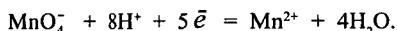


Затем уравнием обе части схемы по элементам. В правой части имеем бескислородный ион, в левой – кислородсодержащий ион, следовательно, необходимо уравнивать кислород. Так как реакция идет в кислотной среде, воспользуемся необходимым числом ионов водорода, чтобы связать ими ионы кислорода в молекулы воды. Очевидно, для этого необходимо взять 8H^+ , тогда в правой части будущего уравнения появится $4\text{H}_2\text{O}$:



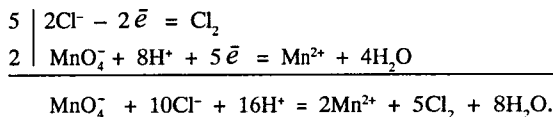
После этого приступаем к уравниванию электрических зарядов левой и правой частей уравнения. Суммарный заряд частиц в правой части равен +2, в левой – +7; следовательно, к левой части уравнения необходимо добавить 5 электронов.

Окончательно имеем:

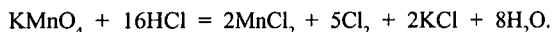


Правильность подсчета числа отданных или принятых электронов можно проверить по изменению степени окисления соответствующих атомов. В нашем случае Mn^{+VII} , переходя в Mn^{+II} , действительно принимает пять электронов.

4-й этап. Подводим баланс числу отданных и принятых электронов, т. е. находим соответствующие множители для уравнений процессов окисления и восстановления:



5-й этап. Составляем молекулярное уравнение реакции. Для этого к каждому иону приписываем соответствующий противоион:



При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, по-видимому, следует отдавать предпочтение ионно-электронному методу, который имеет ряд преимуществ перед методом электронного баланса.

Во-первых, при использовании ионно-электронного метода мы оперируем реально существующими ионами, находящимися в растворе (в то время как в методе электронного баланса мы вынуждены пользоваться условным понятием степени окисления атома в данном ионе).

Во-вторых, ионно-электронный метод обязательно учитывает среду реакции и при этом в уравнении автоматически появляются все исходные реагенты и продукты реакции, остается лишь подобрать для них соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Действительно, в нашем примере ионно-электронный расчет показал, что для осуществления реакции необходимо взять 16H^+ и, следовательно, 16HCl , т. е. тем самым была учтена потребность в ионах хлора для образования побочных продуктов реакции – молекул KCl и MnCl_2 (в методе электронного баланса нам необходимо было дополнительно оценивать, сколько же еще следует взять молекул HCl , кроме тех, которые показал расчет).

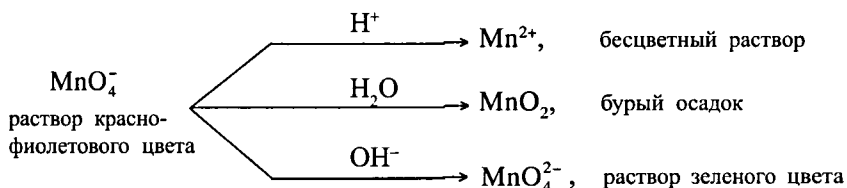
В-третьих, при использовании данного метода необязательно находить степень окисления атомов в окислителях и восстановителях, что в некоторых случаях является непростой задачей.

Реакции окисления–восстановления могут протекать в различных средах: в кислотной (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). При составлении уравнений полуреакций в условиях кислотной среды можно использовать в левой части полуреакции как ионы H^+ , так и молекулы H_2O (поскольку раствор водный). В условиях щелочной среды для уравнивания кислорода имеются две кислородсодержащие частицы: гидроксид-ион OH^- и молекула воды H_2O , из них более богат кислородом OH^- -ион (в нем соотношение $\text{O}:\text{H} = 1:1$, а в молекуле воды $1:2$), поэтому при составлении уравнений полуреакций

ОН⁻-ионы следует вводить в ту часть будущего уравнения, где пока что меньше атомов кислорода. В условиях же нейтральной среды в левой части будущего уравнения можно использовать только молекулы H₂O (а в правой части за счет этого могут образоваться как ионы H⁺, так и ОН⁻-ионы).

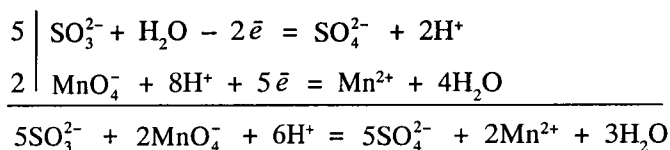
9.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

Характер протекания реакции между одними и теми же веществами в зависимости от среды может изменяться, так как последняя влияет на изменение степени окисления атомов в продуктах реакции. Например, ион MnO_4^- в кислотной среде восстанавливается до катиона Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до аниона MnO_4^{2-} :

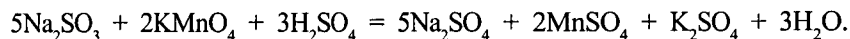


В частности, реакции ионов MnO_4^{2-} с ионами SO_3^{2-} , выступающими в качестве восстановителя, в различных средах протекают согласно следующим химическим уравнениям.

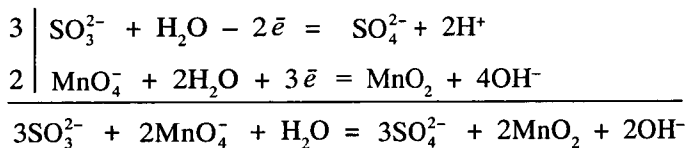
В кислотной среде:



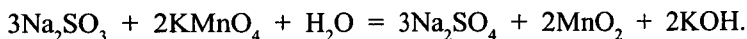
или



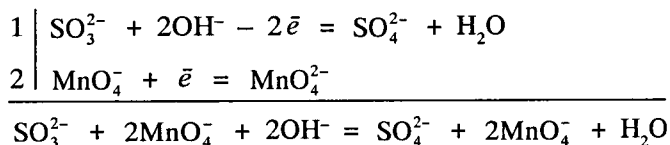
В нейтральной или слабощелочной среде:



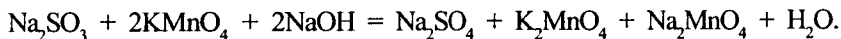
или



В сильнощелочной среде:

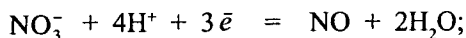
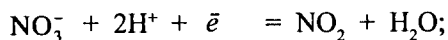


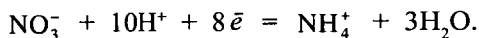
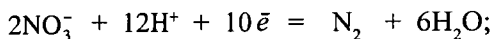
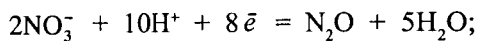
или



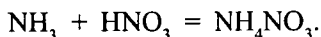
Обычно для создания в растворе кислотной среды используют серную кислоту (кислота сильная и, что немаловажно, нелетучая). Азотную и соляную кислоты применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться (к тому же обе летучи). В тех случаях, когда одним из участников окислительно-восстановительной реакции является соединение свинца, подкисление осуществляют азотной кислотой. Дело в том, что из солей свинца растворимыми в воде являются только нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, но уксусная кислота CH_3COOH – слабая кислота, поэтому для создания кислотной среды она не пригодна.

Состав продуктов, образующихся в результате той или иной окислительно-восстановительной реакции, зависит не только от среды, но и от концентрации окислителя и восстановителя, а также от температуры и некоторых других факторов. Например, нитрат-ион, в котором азот имеет степень окисления +V, может восстанавливаться до молекул NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 , в которых степень окисления азота равна +IV, +II, +I, 0 и –III соответственно:

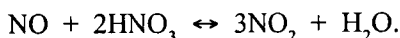




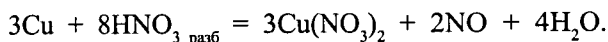
В последней полуреакции продуктом восстановления иона NO_3^- является ион аммония NH_4^+ , ибо аммиак с избытком азотной кислоты образует нитрат аммония:



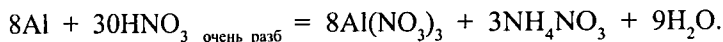
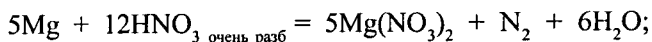
Состав продуктов восстановления азотной кислоты зависит от степени ее разбавления и активности восстановителя. Чем больше разбавлена азотная кислота и сильнее восстановитель, тем глубже протекает процесс восстановления азота (V). Концентрированная HNO_3 , как правило, восстанавливается до NO_2 . Это объясняется тем, что образующиеся низшие оксиды азота окисляются концентрированной HNO_3 до NO_2 :



Разбавленная HNO_3 восстанавливается до соединений с более низкой степенью окисления азота. Так, при действии разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag и др.), а также при действии ее на металлы средней активности (Pb, Fe, Ni и др.) HNO_3 восстанавливается до NO:

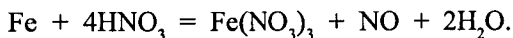


Активные металлы, например Mg, Al, Zn, восстанавливают разбавленную HNO_3 до N_2O , а очень разбавленную — до свободного азота или даже иона аммония:



Зависимость продуктов восстановления азотной кислоты от ее концентрации хорошо иллюстрируется на примере взаимодействия HNO_3 с железом. Чем концентрированнее кислота, тем сильнее ее окислительные свойства. Так, концентрированная HNO_3 пассивирует железо: на поверхности металла образуется плотная оксидная пленка, препятствующая растворению железа в концентрированной

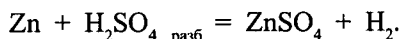
кислоте (поэтому концентрированную азотную кислоту транспортируют в железных цистернах). Умеренно разбавленная HNO_3 окисляет железо до степени окисления +III:



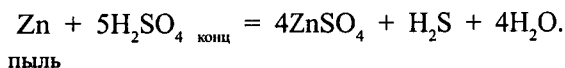
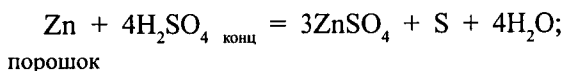
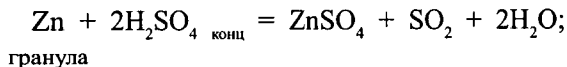
Очень разбавленная HNO_3 окисляет железо до степени окисления +II, а азот при этом восстанавливается до низшей степени окисления –III:



Влияние концентрации окислителя, активности восстановителя и температуры можно проиллюстрировать и на примере взаимодействия металлов с серной кислотой. В отличие от азотной кислоты, взаимодействие разбавленной серной кислоты с активными металлами сопровождается образованием газообразного водорода, т. е. в этом случае в роли окислителя выступают ионы водорода H^+ :



При взаимодействии же металлов с концентрированной H_2SO_4 образуется смесь продуктов ее восстановления (SO_2 , S, H_2S). В зависимости от условий протекания реакции (активность металла, нагревание) количество какого-либо из компонентов этой смеси преобладает; обычно формулу именно этого вещества и указывают в правой части уравнения реакции. Так, если Zn вступает в реакцию в компактном виде (в виде крупных гранул) и, следовательно, его реакционная поверхность не очень велика, то основным продуктом восстановления H_2SO_4 будет SO_2 . Если же Zn взят в виде мелких гранул (или крупнозернистого порошка), то основным продуктом восстановления H_2SO_4 будет сера. Наконец, если взять так называемую цинковую пыль и провести реакцию при нагревании, то H_2SO_4 восстановится до H_2S , т. е. до низшей степени окисления серы, равной –II:

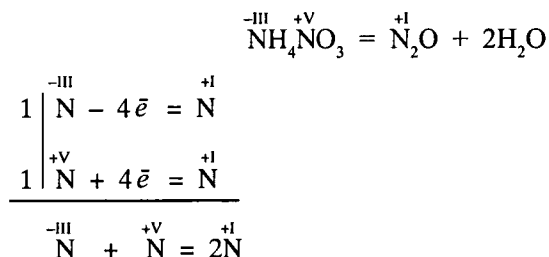


9.4. Классификация реакций окисления–восстановления

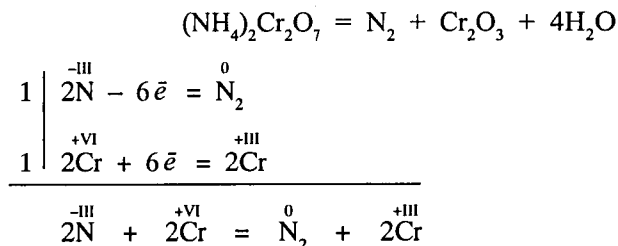
Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы: 1) реакции межатомного и межмолекулярного окисления–восстановления; 2) реакции внутримолекулярного окисления–восстановления; 3) реакции диспропорционирования (самоокисления–самовосстановления).

К *первой группе* относятся такие реакции, в которых переход электронов происходит между атомами, молекулами или ионами различных веществ. Примеры таких реакций рассматривались выше.

Ко *второй группе* относятся такие реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе и, следовательно, перемещение электронов протекает внутри одной молекулы. Это касается и соединений, состоящих из многоатомных ионов, где существование отдельных молекул следует признать достаточно условным. Например, нитрат аммония при нагревании распадается на оксид азота (I) и воду:

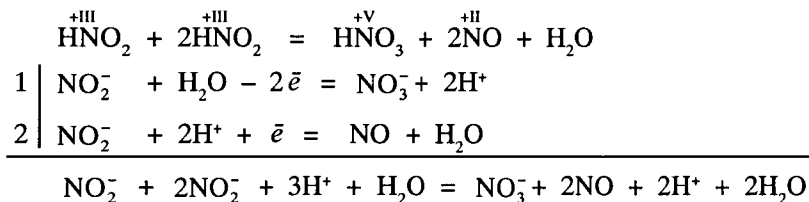


Термическое разложение дихромата аммония также сопровождается переходом электронов внутри одной и той же молекулы:

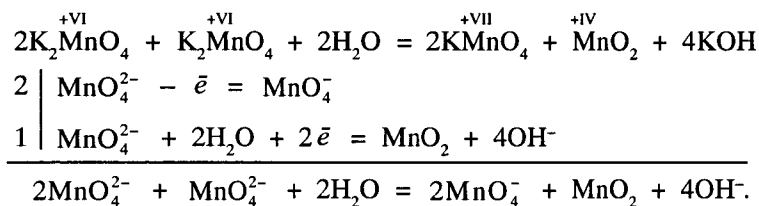


К *третьей группе* относятся такие реакции, в которых одинаковые молекулы или ионы одного и того же вещества реагируют

друг с другом как восстановитель и окислитель, вследствие того, что содержащиеся в них атомы имеют промежуточную степень окисления. Последнее является необходимым условием для протекания реакций данного типа. Например:



или:



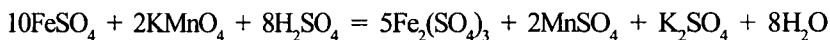
9.5. Эквиваленты окислителя и восстановителя

В соответствии с законом эквивалентов окислитель и восстановитель реагируют между собой в эквивалентных количествах. Иными словами, массы окислителя и восстановителя пропорциональны их эквивалентам:

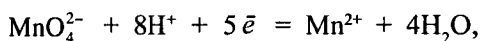
$$m_{\text{ок}} / m_{\text{восст}} = \mathcal{E}_{\text{ок}} / \mathcal{E}_{\text{восст}}$$

Однако эквиваленты окислителя и восстановителя рассчитываются иначе, чем обычные химические эквиваленты (см. гл. 1). **Эквивалентом окислителя** называется такое его количество, которое соответствует одному присоединенному электрону в данной реакции, поэтому эквивалент окислителя равен отношению его молекулярной массы к числу электронов, присоединяемых одной молекулой окислителя. **Эквивалентом восстановителя** называется такое его количество, которое соответствует одному электрону, отданному в данной реакции, поэтому эквивалент восстановителя равен отношению его молекулярной массы к числу электронов, теряемых одной молекулой восста-

новителя. В общем виде $\mathcal{E} = M_r/z$, где \mathcal{E} – эквивалент окислителя (восстановителя), M_r – молекулярная масса окислителя (восстановителя), z – число электронов, полученных (отданных) одной молекулой окислителя (восстановителя) в данной реакции. Например, в реакции



ион MnO_4^- , выступающий в роли окислителя, присоединяет пять электронов:

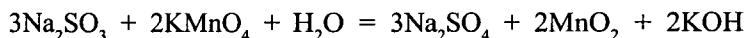


поэтому

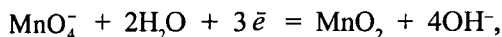
$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{r\text{KMnO}_4}/5 = 158/5 = 31,6.$$

Следовательно, для приготовления 1 л 1 н. раствора KMnO_4 , используемого в указанной реакции, необходимо 31,6 г (1 г-экв) перманганата калия растворить в воде и довести объем раствора до 1 л.

Эквивалент того же перманганата калия в других реакциях окисления–восстановления может иметь другое значение. Например, в реакции



ион MnO_4^- принимает 3 электрона:



поэтому

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = M_{r\text{KMnO}_4}/3 = 158/3 = 52,7.$$

Следовательно, для приготовления 1 л 1 н. раствора KMnO_4 , используемого во второй реакции, надо взять не 31,6 г, как в первом случае, а 52,7 г KMnO_4 .

В соответствии с законом эквивалентов произведение нормальной концентрации (нормальности) раствора окислителя на объем раствора окислителя равно произведению нормальности раствора восстановителя на объем раствора восстановителя:

$$N_{\text{ок}} \cdot V_{\text{ок}} = N_{\text{восст}} \cdot V_{\text{восст}},$$

что позволяет подсчитать нормальность или объем растворов окислителя и восстановителя, не составляя уравнения реакций их взаимодействия (см. решение типовых задач).

9.6. Окислительно-восстановительные свойства элементов в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева и степени окисления их атомов

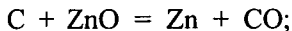
Атомы металлов в химических реакциях только отдают электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы, т. е. всегда проявляют лишь восстановительные свойства. Легкость отдачи электронов атомами характеризуется энергией ионизации, которая зависит, как было показано в гл. 7, от заряда ядра атома, его радиуса и количества валентных электронов, поэтому *восстановительные свойства элементов, как правило, убывают в пределах одного периода слева направо и возрастают в пределах главных подгрупп сверху вниз*. Таким образом, наиболее активными восстановителями являются щелочные металлы, особенно Cs и Fr.

Способность атомов присоединять электроны и образовывать отрицательно заряженные ионы характеризуется величиной *сродства к электрону*. Следовательно, энергия сродства к электрону может служить мерой окислительных свойств атома того или иного элемента: *чем больше сродство к электрону, тем ярче выражены окислительные свойства элемента. В периоде по мере увеличения числа p -электронов на внешнем уровне у атомов увеличивается сродство к электрону, а следовательно, усиливаются и окислительные свойства*. Исключением являются атомы благородных газов, структура внешнего электронного уровня которых очень устойчива – напомним, она состоит из восьми электронов: s^2p^6 (у He – s^2). По этой причине энергия ионизации у этих элементов значительно выше, а сродство к электрону значительно ниже, чем у всех остальных элементов. Таким образом, окислителями являются элементы, расположенные в правом верхнем углу периодической системы в подгруппах VIIA, VIA и VA; окислительная активность элементов в этих подгруппах понижается сверху вниз (например, в группе галогенов фтор является самым сильным окислителем, а йод обладает уже сравнительно слабыми окислительными свойствами).

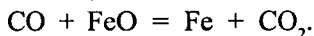
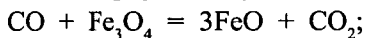
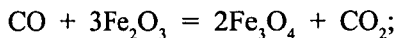
В отличие от s -, d - и f -элементов, атомы большинства p -элементов могут как отдавать, так и принимать электроны, поэтому они способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Исключением является фтор, который проявляет только окислительные свойства.

*Восстановители, имеющие большое значение
в технике и лабораторной практике*

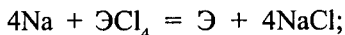
Углерод. Широко применяется для восстановления металлов из их оксидов, а также в реакции получения водяного газа:



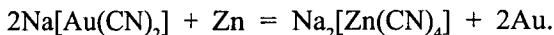
Оксид углерода (II). Играет важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов:



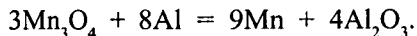
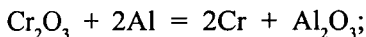
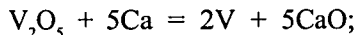
Металлические натрий, кальций, цинк, алюминий. Применяются как более сильные восстановители для получения металлов, не восстанавливаемых ни углем, ни оксидом углерода (II). Так, натрий используется для получения металлов подгруппы титана:



а цинк применяется для вытеснения золота и серебра из растворов их солей, например:



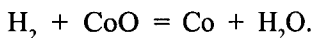
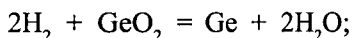
Кальций и алюминий применяют для получения таких металлов, как ванадий, хром, марганец, путем восстановления их оксидов:



Водород. При обычных условиях благодаря прочности молекулы водород относительно малоактивен, но при нагревании он реагирует со многими неметаллами – хлором, бромом, кислородом и др. Атомарный водород значительно более активен, чем молекулярный: в практике атомарный водород часто используется в момент его выделения (*in statu nascendi*). Так, атомарный водород в обычных условиях взаимодействует с серой, мышьяком и т. д., восстанавливает многие металлы из их оксидов и солей и актив-

но вступает в другие химические процессы, на которые не способен при тех же условиях молекулярный водород.

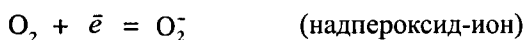
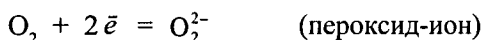
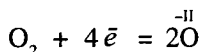
Водородотермия широко применяется в промышленности для получения чистого вольфрама, молибдена, галлия, германия и т. д.:



*Окислители, имеющие большое значение
в технике и лабораторной практике*

Кислород. Применяется для интенсификации производственных процессов в металлургической и химической промышленности (в доменном процессе, в производстве серной и азотной кислот и т. д.). Кислород является сильным окислителем, особенно при нагревании. С большинством простых веществ он взаимодействует непосредственно, образуя оксиды. Атомарный кислород значительно активнее молекулярного.

В реакциях молекулярный кислород в зависимости от условий и природы реагентов восстанавливается по следующим схемам:



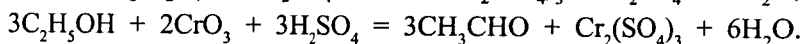
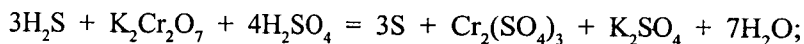
Наиболее часто реализуется первая схема, например при сгорании магния на воздухе с образованием MgO . Пероксиды и надпероксиды (например, Na_2O_2 , KO_2) могут быть получены при взаимодействии с кислородом щелочных металлов.

Озон. Обладает более сильной окислительной способностью, чем кислород: он обесцвечивает многие красящие вещества, окисляет металлы (за исключением Au , Pt и др.), аммиак в азотистую и азотную кислоты, сульфиды в сульфаты и т. д. Являясь сильнейшим окислителем, озон убивает бактерии, а потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха. Озон разлагается с выделением атомарного кислорода, обладающего очень большой активностью: $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$. Например, серебро не окисляется кислородом даже при высокой

температуре. Напротив, озон быстро окисляет серебро с образованием оксида серебра (II): $\text{Ag} + \text{O}_3 = \text{AgO} + \text{O}_2$.

Хромовая и двуххромовая кислоты. Эти кислоты известны только в растворе, поэтому вместо свободных кислот пользуются их устойчивыми солями – хроматами и дихроматами (например, K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Все соли хромовых кислот, а также оксид хрома (VI) CrO_3 в кислотной среде являются сильными окислителями:



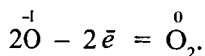
К числу сильных окислителей относятся также перманганат калия, азотная и серная кислоты, пероксид водорода. Выше уже рассмотрены примеры окислительно-восстановительных реакций с участием KMnO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 .

В заключение данного раздела следует еще раз подчеркнуть, что окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике, в частности, в процессах дыхания, гниения, горения; они лежат в основе всех способов получения металлов из руд, всех электрохимических процессов, процессов коррозии и защиты металлов от нее, действия химических источников электроэнергии, получения целого ряда важнейших химических продуктов. На процессах окисления–восстановления в аналитической химии основаны методы объемного анализа: перманганатометрия, иодометрия, броматометрия и др., играющие важную роль при контроле производственных процессов и выполнении научных исследований.

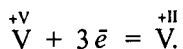
Задания к главе 9

9.1. Определите, окислением или восстановлением является данный переход: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$, $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{V}^{2+}$.

Решение. В рассматриваемом примере переход $\text{H}_2\text{O}_2^{-1} \rightarrow \text{O}_2^0$ представляет собой процесс окисления, так как происходит от д а - ч а электронов атомами кислорода:



Переход $\overset{+V}{\text{VO}_3^-} \rightarrow \overset{+II}{\text{V}^{2+}}$ – процесс восстановления, так как происходит присоединение электронов атомами ванадия:



9.2. Определите, какие свойства (окислительные, восстановительные, те и другие) могут проявлять в химических реакциях данные вещества: H_2SO_4 , SO_2 , S , H_2S .

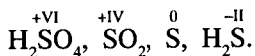
Решение. Если рассматриваемый элемент, входящий в состав какого-либо химического соединения, проявляет:

а) максимальную для него степень окисления, то он способен только присоединять электроны; следовательно, данное соединение может проявлять только свойства окислителя;

б) минимальную для него степень окисления, то он способен только отдавать электроны; следовательно, данное соединение может проявлять только свойства восстановителя;

в) промежуточную степень окисления, то он способен как присоединять, так и отдавать электроны; следовательно, данное соединение может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (в зависимости от «партнера» по реакции: при взаимодействии с более энергичным окислителем – свойства восстановителя, а при взаимодействии с более энергичным восстановителем – свойства окислителя).

В рассматриваемом примере серная кислота может выступать только в роли окислителя, сероводород – только в роли восстановителя, а диоксид серы и свободная сера могут проявлять и те, и другие свойства:



9.3. Определите, какие из перечисленных ионов металлов могут быть восстановителями: Sn^{2+} , Pb^{4+} , Ti^{3+} , Ge^{4+} .

Решение. Все рассматриваемые ионы являются ионами атомов элементов 4-й группы периодической системы элементов; следовательно, их высшая степень окисления равна +IV. Из этого можно сделать вывод, что восстановителями могут быть только ионы Sn^{2+} и Ti^{3+} : отдавая соответственно два

электрона и один электрон, они при окислении перейдут в ионы Sn^{4+} и Ti^{4+} .

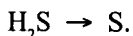
9.4. Определите, может ли диоксид серы SO_2 вступать в окислительно-восстановительные реакции: а) с сероводородной кислотой H_2S ; б) с хлорной кислотой HClO_4 . Составьте уравнения возможных реакций, используя метод полуреакций.

Решение. Сероводородная кислота проявляет только восстановительные свойства, так как степень окисления серы в молекуле H_2S имеет минимальное значение $-II$, а хлорная кислота – только окислительные, так как степень окисления хлора в молекуле HClO_4 равна $+VII$ (высшая). Диоксид серы может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, ибо степень окисления серы в нем равна $+IV$, что является промежуточным значением для этого элемента. Следовательно, SO_2 будет реагировать как с H_2S , так и с HClO_4 , проявляя в первом случае окислительные свойства, а во втором – восстановительные.

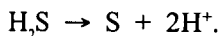
1. Составим уравнение первой реакции.

Поскольку H_2S – слабая кислота, то в уравнение полуреакции ее следует включать в молекулярной форме (напомним, что формулы слабых электролитов, малорастворимых веществ и газов записываются в виде молекул).

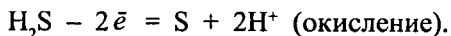
Из перечня основных значений степени окисления серы в ее соединениях ($+VI$, $+IV$, 0 , $-II$) следует, что ближайшим продуктом окисления H_2S является свободная сера S :



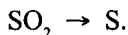
Для уравнивания элементов в нашем случае достаточно ввести в правую часть два иона H^+ :



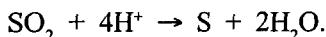
Далее уравниваем заряды левой и правой частей с помощью электронов, учитывая, что заряд электрона равен -1 . Заряд правой части равен $+2$, левой – нулю, поэтому от левой части надо отнять два электрона:



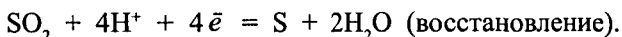
В качестве окислителя в данной реакции выступает диоксид серы SO_2 , причем ближайшим продуктом его восстановления также является сера:



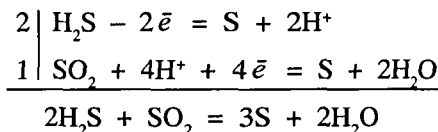
Для уравнивания элементов достаточно в левую часть ввести четыре иона H^+ , которые свяжут кислород в две молекулы воды H_2O (они появятся в правой части):



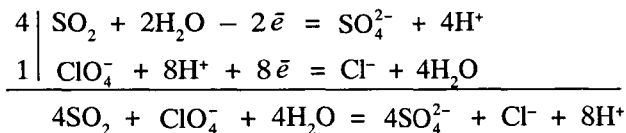
Заряд правой части равен нулю (поскольку правая часть состоит только из нейтральных молекул), а заряд левой части пока что равен +4; чтобы сделать его равным нулю, надо к левой части добавить четыре электрона:



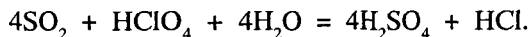
Поскольку число отданных восстановителем электронов должно быть равно числу электронов, принятых окислителем, то балансирующими коэффициентами являются 2 (для процесса окисления) и 1 (для процесса восстановления), и окончательно имеем:



2. Рассуждая аналогично предыдущему случаю, приходим к выводу, что в качестве восстановителя в данном случае выступает SO_2 , а в качестве окислителя – HClO_4 (сильная кислота). Продуктом окисления SO_2 будет серная кислота (см. приведенный выше диапазон значений степени окисления серы), а продуктом восстановления HClO_4 – соляная кислота HCl , в которой хлор имеет низшую степень окисления –I (наиболее устойчивое состояние этого элемента):

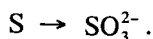


или

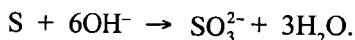


9.5. Используя метод полуреакций, составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при нагревании между серой и концентрированным раствором гидроксида калия.

Решение. Гидроксид калия не содержит таких атомов или ионов, которые были бы способны к перераспределению электронов, так как степени окисления калия, кислорода и водорода в КОН (+I, –II, +I соответственно) являются наиболее характерными для атомов этих элементов. Свободная сера, напротив, способна к участию в окислительно-восстановительных реакциях: имея нулевую степень окисления (промежуточную для этого элемента), она может быть как окислителем, так и восстановителем. Следовательно, в реакции с КОН часть атомов серы, отдавая электроны, как показывает опыт, повысит свою степень окисления до +IV, а часть понизит ее до –II. Таким образом, схема процесса окисления такова:



Этот переход осуществляется в условиях щелочной среды, где для уравнивания кислорода мы располагаем ионами OH^- и молекулами H_2O . Учитывая, что ионы OH^- богаче содержанием кислорода, чем молекулы H_2O , их следует ввести в левую часть нашего будущего уравнения, а в правую – менее богатые кислородом молекулы воды:



Заряд правой части равен –2, левой –6, поэтому от левой части надо отнять четыре электрона:

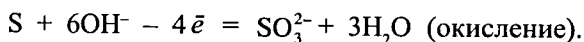
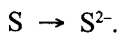
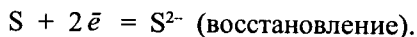


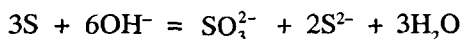
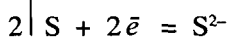
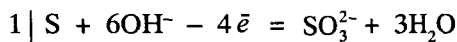
Схема процесса восстановления такова:



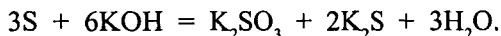
Поскольку составы левой и правой частей уже равны, уравниваем их заряды: к левой части прибавим два электрона:



Учитывая, что балансирующие коэффициенты равны 1 (для процесса окисления) и 2 (для процесса восстановления), окончательно имеем:



или

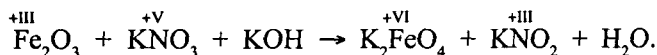


9.6. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции, протекающей при нагревании оксида железа (III) с нитратом и гидроксидом калия:



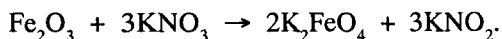
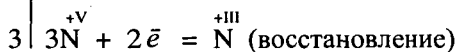
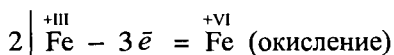
Решение. При использовании метода электронного баланса, который обычно привлекают в случае сплавления, спекания, обжига и других высокотемпературных процессов, поступаем следующим образом.

1. Определяем степень окисления тех атомов, которые изменяют ее в процессе реакции, и записываем ее значения над символом элемента:



2. По характеру изменения степени окисления выявляем окислитель и восстановитель: в процессе реакции степень окисления атомов железа повысилась от +III до +VI, следовательно, атомы железа окислились и, таким образом, Fe_2O_3 является восстановителем; наоборот, степень окисления атомов азота понизилась с +V до +III, т. е. атомы азота восстановились, следовательно, KNO_3 является окислителем.

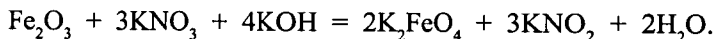
3. Составляем уравнения электронного баланса:



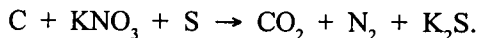
4. Подбираем коэффициенты для остальных реагентов: в левой части уравнения необходимо взять четыре моля KOH (так как в

левой части должно быть семь молей калия, как и в правой), а в правой вследствие этого появятся два моля H_2O .

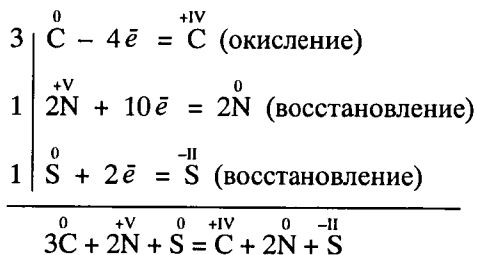
Таким образом, окончательно будем иметь:



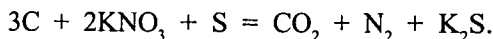
9.7. Составьте уравнение реакции горения черного пороха, считая, что процесс горения протекает по схеме:



Решение. Согласно представленной выше схеме, восстановителем в данной реакции является атом углерода: он отдает четыре электрона и окисляется до CO_2 . Окислителей же два: азот в KNO_3 и свободная сера. Азот меняет свою степень окисления от +V в KNO_3 до нуля в N_2 , т. е. в расчете на образование одной молекулы азот принимает $5 \cdot 2 = 10$ электронов. Сера же при образовании одной молекулы K_2S меняет свою степень окисления от нуля до -II. Таким образом, общее число электронов, принятых окислителями, равно 12. Поскольку число электронов, теряемых восстановителем, должно быть также равно 12, то ясно, что в реакции участвуют 3 атома углерода:



или



9.8. Составьте уравнение реакции взаимодействия сульфида мышьяка (III) с концентрированной азотной кислотой, считая окисление восстановителя предельно полным.

Решение. Концентрированная HNO_3 является сильным окислителем, способным окислить атомы мышьяка и серы, входящие в состав молекулы As_2S_3 , до их высшей степени окисления, т. е. +V и +VI соответственно. Так как реакция протекает в растворе, то для составления ее уравнения следует воспользоваться методом полуреакций и тем самым отказаться от необходимости поэтапного

суммирования электронов, участвующих в однотипных процессах, что было неизбежным при решении предыдущего задания. Ясно, что в условиях кислотной среды образуются ионы AsO_4^{3-} и SO_4^{2-} (в молекулярной форме – кислоты H_3AsO_4 и H_2SO_4); учитывая, что сульфид мышьяка не растворим в воде, получим



Поскольку реакция протекает в кислотной среде, для уравнивания элементов имеются ионы H^+ и молекулы H_2O .

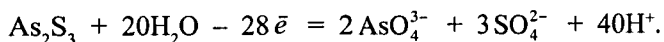
Составление полуреакции окисления осуществим в несколько этапов. Вначале уравнием основные элементы (мышьяк и серу), для чего поставим коэффициенты 2 и 3 перед ионами AsO_4^{3-} и SO_4^{2-} соответственно:



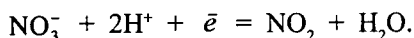
Затем уравнием кислород, для чего в левую часть введем $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$ молекул H_2O , тогда в правой части должно появиться 40 ионов H^+ :



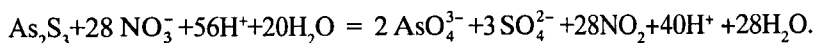
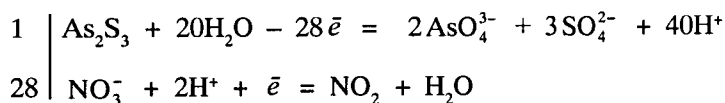
После этого уравнием заряды: заряд правой части равен +28, заряд левой части пока что равен нулю (поскольку левая часть состоит из нейтральных молекул), поэтому от левой части надо отнять 28 электронов:



Рассуждая аналогично, получим для полуреакции восстановления следующее выражение:



Таким образом, балансирующими коэффициентами являются 1 (для процесса окисления) и 28 (для процесса восстановления):

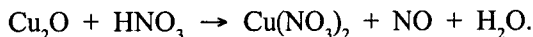


Решение. Согласно закону эквивалентов, Na_2SO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, т. е. число г-экв Na_2SO_3 равно числу г-экв вступившего в реакцию $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для нахождения последней величины воспользуемся следующей пропорцией:

в 1 л 1,2 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится 1,2 г-экв $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 в 0,25 л — “ — “ — “ — “ — x — “ — ,

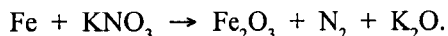
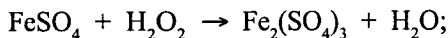
откуда $x = 0,25 \cdot 1,2 = 0,3$ г-экв $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и, следовательно, в реакции участвует 0,3 г-экв Na_2SO_3 .

9.11. Укажите, сколько электронов отдает одна молекула восстановителя в приведенных реакциях:



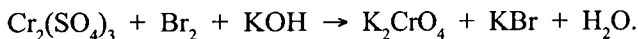
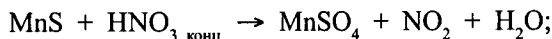
(Ответ: 6; 2)

9.12. Укажите, сколько электронов принимает одна молекула окислителя в приведенных реакциях:



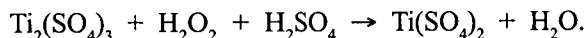
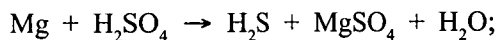
(Ответ: 2; 5)

9.13. Укажите атомные массы элементов, которые окисляются в данных реакциях:



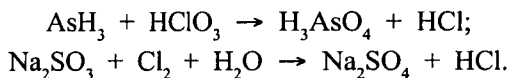
(Ответ: 32; 52)

9.14. Укажите атомные массы элементов, которые восстанавливаются в данных реакциях:



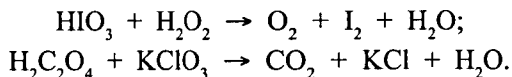
(Ответ: 32; 16)

9.15. Определите эквиваленты восстановителей в приведенных реакциях:



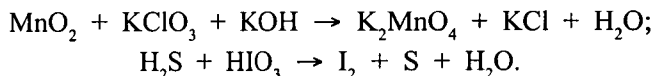
(Ответ: 10; 63)

9.16. Определите эквиваленты окислителей в приведенных реакциях:



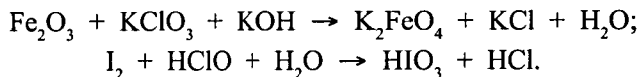
(Ответ: 35; 20)

9.17. Составьте уравнения реакций и укажите сумму коэффициентов уравнений:



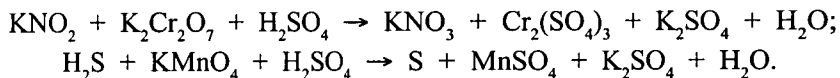
(Ответ: 17; 19)

9.18. Составьте уравнения реакций и укажите сумму коэффициентов левой части уравнений:



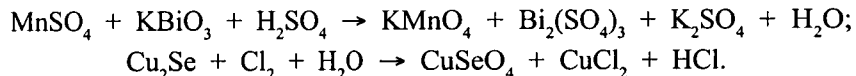
(Ответ: 6; 7)

9.19. Составьте уравнения реакций и укажите сумму коэффициентов правой части уравнений:



(Ответ: 9; 16)

9.20. Составьте уравнения реакций и укажите коэффициент перед формулой окислителя:



(Ответ: 10; 5)

ГЛАВА 10

ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Как отмечалось выше (гл. 7), к числу *s*-элементов относятся элементы главных подгрупп I и II групп, а также водород и гелий, которые составляют первый период периодической системы элементов и в настоящем пособии не рассматриваются*. В главных подгруппах остальных групп (с III по VIII включительно) располагаются *p*-элементы. Ниже рассматриваются основные химические свойства щелочных и щелочноземельных металлов, а также свойства галогенов и элементов подгрупп кислорода, азота и углерода.

10.1. Щелочные металлы

К главной подгруппе I группы периодической системы относятся следующие элементы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Простые вещества этих элементов называются *щелочными металлами*; это название они получили от названия гидроксидов натрия NaOH и калия KOH, которые из-за хорошей растворимости в воде издавна называли щелочами и из которых впервые были получены свободные натрий и калий (электролизом расплавов NaOH и KOH).

Атомы щелочных металлов имеют на внешнем электронном уровне по одному электрону и легко отдают его, проявляя постоянную степень окисления, равную +I. Предпоследний электронный уровень атомов щелочных металлов, кроме лития, имеет устойчивую электронную конфигурацию атомов благородных газов s^2p^6 . У лития в предпоследнем электронном уровне находятся только два электрона s^2 , поэтому литий по своим свойствам несколько отличается от остальных щелочных металлов. Так, если почти все соли щелочных металлов хорошо растворя-

* Краткая характеристика водорода и гелия дана в гл. 7 при обсуждении строения атома и структуры периодической системы элементов.

ются в воде, то некоторые соли лития (фосфат, карбонат, фторид) растворяются довольно трудно.

Щелочные металлы имеют малую плотность (меньше 2 г/см³), пониженную твердость (их можно резать ножом), низкие температуры кипения и плавления (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Некоторые свойства щелочных металлов

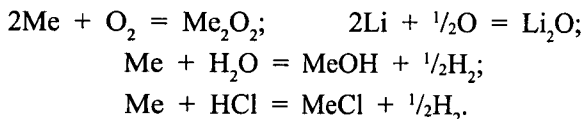
Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Валентные электроны	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Энергия ионизации атома $\Xi \rightarrow \Xi^+$, эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,83
Радиус иона Ξ^+ , нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,178
Относительная электроотрицательность	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1...2,4
Температура плавления, °C	180,5	97,9	63,5	39,3	28,5	~ 20
Температура кипения, °C	1340	886	771	690	672	650

Видно, что при переходе от лития к францию увеличивается число электронных уровней, растет радиус атома, поэтому в том же направлении уменьшается энергия ионизации. Величина энергии ионизации у щелочных металлов меньше, чем у остальных металлов.

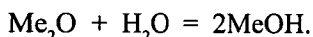
Щелочные металлы очень реакционноспособны. Восстановительные свойства щелочных металлов выражены настолько сильно, что при их нагревании в атмосфере водорода образуются солеподобные твердые гидриды, соответствующие общей формуле MeH , где Me – щелочной металл; степень окисления водорода в этих гидридах равна $-I$.

Из атомов натрия, калия, рубидия и цезия под действием ультрафиолетовых лучей выбиваются электроны, интенсивность потока которых пропорциональна интенсивности поглощенного света. Это свойство позволяет использовать щелочные металлы (особенно цезий и рубидий) для изготовления фотоэлементов, применяемых в телевидении, звуковом кино и т. д.

Щелочные металлы легко окисляются на воздухе*, в воде и кислотах:



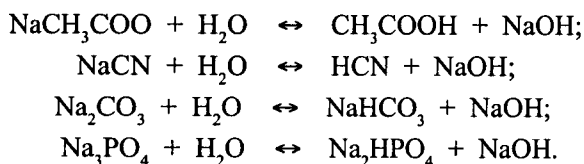
Для предотвращения окисления их хранят под слоем керосина. В твердом и жидком состоянии в отсутствии воздуха и влаги щелочные металлы имеют металлический блеск и белый серебристый цвет (цезий – золотистый). На воздухе металлический блеск быстро исчезает, поверхность металлов покрывается оксидной пленкой, которая частично защищает их от дальнейшего окисления. Оксиды с водой образуют основания:



Сила основания возрастает от лития к цезию, так как в этом направлении возрастает радиус атома.

Щелочные металлы энергично реагируют с галогенами (особенно с фтором и хлором), образуя соответствующие соли. Благодаря большому сродству к галогенам щелочные металлы используются для получения некоторых металлов путем металлотермического восстановления этих металлов из галогенидов.

Соли щелочных металлов и слабых кислот (CH_3COOH , HCN , H_2CO_3 , H_3PO_4 и т. д.) гидролизуются. Их водные растворы имеют щелочную реакцию:



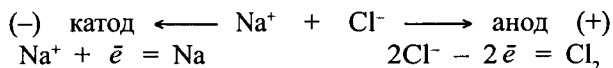
Из числа щелочных металлов наиболее распространенными и широко применяемыми являются натрий и калий.

* Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе. Литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании, при этом только литий образует нормальный оксид Li_2O , остальные щелочные металлы образуют пероксиды: Na_2O_2 , KO_2 (или K_2O_4), RbO_2 , CsO_2 .

НАТРИЙ и КАЛИЙ. Содержание натрия и калия в земной коре составляет примерно 2,5 % (Приложение 2). Натрий входит в состав многих минералов. Самым важным является соединение натрия с хлором NaCl (каменная, или поваренная, соль). Распространены сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) и нитрат натрия NaNO_3 (чилийская селитра). Калий входит в состав сильвинита $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также входит в состав почти всех растений.

Получение. Натрий и калий (как и остальные щелочные металлы) получают электролизом их расплавленных хлоридов или щелочей.

На рис. 10.1 представлена схема электролиза расплава хлорида натрия (NaCl плавится при 801°C). В расплав погружают инертные (угольные) электроды и пропускают постоянный электрический ток, под действием которого катионы Na^+ движутся к катоду (отрицательно заряженному электроду), а анионы Cl^- – к аноду (положительно заряженному электроду)*. Ионы натрия Na^+ принимают от катода электроны и восстанавливаются, а ионы хлора Cl^- , отдав электроны аноду, окисляются. В итоге на катоде выделяется металлический натрий, а на аноде – хлор:



При электролизе расплава щелочи на катоде восстанавливаются ионы металла и выделяется расплавленный металл, а на аноде окисляются гидроксид-ионы и выделяется кислород:

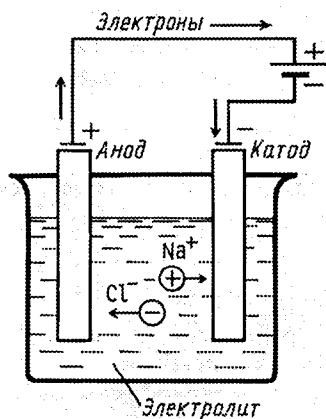
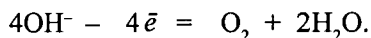


Рис. 10.1. Схема электролиза расплава хлорида натрия

* В гальваническом элементе (гл. 11), наоборот, катод заряжен положительно, а анод – отрицательно. Однако процессы, протекающие на электродах как в электролизере, так и в гальваническом элементе, одинаковы: на аноде протекает окисление, а на катоде – восстановление.

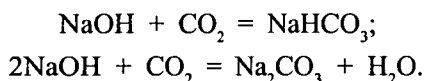
Применение. Металлический натрий используют в качестве восстановителя (для получения некоторых металлов и неметаллов из их галогенидов, оксидов и сульфидов), для получения сплавов NaK, NaPb, NaHg, NaSn, для изготовления монохроматических источников света с парами натрия, фотоэлектрических элементов. Сплав натрия с калием, содержащий 76,5 % Na, используется для получения пероксида натрия Na_2O_2 , который применяют (под названием пневматоген) для очистки и регенерации воздуха в аппаратах искусственного дыхания: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Натрийкалиевые сплавы находят применение (вместо ртути) в высокотемпературных термометрах и в урановых элементах – в качестве теплоносителя.

Металлический калий применяется в меньшей степени, чем натрий. Его используют для изготовления фотоэлектрических элементов, для приготовления сплавов с натрием, ртутью, свинцом, кальцием и другими металлами, а также для измерения поглощения рентгеновских лучей с помощью калиевой пластинки.

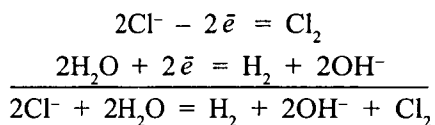
Гидроксиды. Гидроксиды натрия и калия – твердые гигроскопические вещества, хорошо растворяющиеся в воде с выделением большого количества теплоты. Они разъедают кожу, ткани, бумагу и поэтому называются *едкими щелочами*. Они имеют несколько названий: гидроксид натрия NaOH – едкий натр, каустик, каустическая сода; гидроксид калия KOH – едкое кали.

Едкие щелочи хранят в герметически закрытых сосудах, так как они поглощают из воздуха диоксид углерода, превращаясь в соответствующие карбонаты:



В твердом состоянии едкие щелочи на воздухе поглощают влагу, благодаря чему служат осушителями газов.

В промышленности гидроксиды натрия и калия получают электролизом концентрированных растворов соответственно NaCl и KCl. При этом одновременно получают хлор и водород за счет того, что на аноде окисляются хлорид-ионы, а на катоде восстанавливаются молекулы воды:



или



Гидроксид натрия NaOH получают в больших количествах, так как он является одним из важных продуктов химической промышленности. Он применяется для очистки нефтяных продуктов — бензина и керосина, для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, в текстильной, кожевенной, химической промышленности, а также в быту (каустик, каустическая сода).

Гидроксид калия KOH, будучи более дорогим продуктом, применяется реже, чем NaOH. Его используют в лабораториях как химический реактив (для получения различных солей калия), в производстве жидкого мыла, а также для осушки газов и поглощения диоксида углерода.

10.2. Щелочноземельные металлы

К главной подгруппе II группы периодической системы элементов относятся бериллий Be, магний Mg и *щелочноземельные металлы*: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Своим названием щелочноземельные металлы обязаны тому, что их оксиды («земли» по старой терминологии) при растворении в воде образуют щелочные растворы.

Атомы элементов подгруппы бериллия имеют на внешнем электронном уровне по два электрона; отдавая их, они проявляют в своих соединениях степень окисления +II. В виде простых веществ все эти элементы, кроме бериллия, — типичные металлы; однако они являются более слабыми восстановителями, чем щелочные металлы. С ростом порядкового номера элемента металлические свойства закономерно возрастают (табл. 10.2).

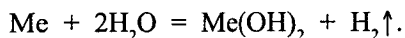
На воздухе металлы подгруппы бериллия легко окисляются с образованием основных оксидов типа MeO, которым соответствуют основания типа Me(OH)₂, где Me — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Таблица 10.2. Некоторые свойства элементов подгруппы бериллия

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Валентные электроны	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²	7s ²
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации атома $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+}$, эВ	27,53	26,68	17,98	16,72	15,21	15,43
Радиус иона Э^{2+} , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Относительная электро- отрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~ 6
Температура плавления, °С	1285	650	842	770	727	969
Температура кипения, °С	2470	1095	1495	1390	~ 1860	~ 1500

Растворимость и основной характер оснований возрастают от Be к Ra. Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерное основание.

Бериллий и магний по своим свойствам несколько отличаются от щелочноземельных металлов. Например, бериллий не взаимодействует с водой, магний взаимодействует лишь при нагревании, а щелочноземельные металлы – при обычных условиях:

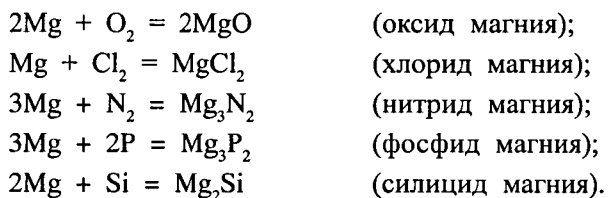


Щелочноземельные металлы, подобно щелочным металлам, образуют с водородом солеподобные гидриды общей формулы MeH_2 .

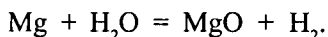
Из щелочноземельных металлов наибольшее значение имеет кальций. Ниже рассматриваются основные химические свойства магния и кальция.

МАГНИЙ. Содержание магния в земной коре составляет 1,87 %. Соединения его встречаются в различных минералах. Карбонат магния входит в состав доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и магнезита MgCO_3 , хлорид – в состав карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат – в состав каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Значительное количество солей магния содержится в морской воде, придавая ей горьковатый вкус.

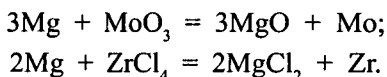
Химические свойства. Магний – активный металл. На холоде магний покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления кислородом воздуха. При нагревании магний энергично взаимодействует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и другими элементами:



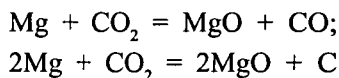
Магний не растворяется в воде, однако при нагревании довольно активно взаимодействует с парами воды:



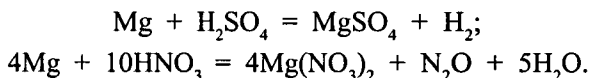
Магний легко отнимает кислород и галогены у многих металлов, поэтому его используют для получения редких металлов из их соединений:



Он горит в атмосфере углекислого газа:



и хорошо растворяется в кислотах:



Получение. Магний получают, главным образом, электролизом расплавов его солей. Электролитом служит обезвоженный карналит, анодом — графитовый стержень, катодом — железный. Полученный жидкий магний всплывает на поверхность и его собирают черпалками.

Применение. Магний применяется для получения многих легких сплавов, в частности дюралюминия. Достоинством магниевых сплавов является их малая плотность (около 1,8 г/см³), благодаря чему они используются в авиастроении и ракетной технике, а также в приборостроении. Недостаток сплавов магния — их низкая стойкость против коррозии во влажной атмосфере, особенно в морской воде.

Чистый магний применяют в металлургии как восстановитель при получении редких металлов (Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr, Hf и др.)

и некоторых неметаллов (например, кремния Si). Смеси порошка магния с окислителями употребляют для изготовления осветительных и зажигательных ракет.

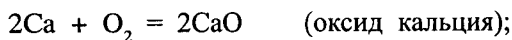
Соли магния. Большое применение находят природные силикаты магния: тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Тальк применяют в керамической промышленности (изоляторы для высокого напряжения, глазури, эмали, устойчивые к кислотам и щелочам), в производстве светостойких и огнестойких красок, для изготовления мягких карандашей и некоторых косметических средств. Асбест, благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре, является хорошим теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве во всякой почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла (зеленого пигмента растений, катализирующего процесс ассимиляции CO_2).

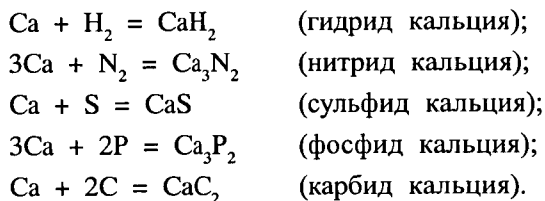
Из солей магния хорошо растворяются в воде нитрат, хлорид, сульфат, перхлорат, ацетат магния, а также кислые соли многоосновных кислот. Остальные соли магния плохо растворяются в воде.

КАЛЬЦИЙ. Содержание кальция в земной коре составляет 3,3 %. Наиболее распространенными его соединениями являются минерал кальцит CaCO_3 (главная составная часть известняка, мела и мрамора) и прозрачная разновидность кальцита – исландский шпат. Карбонат кальция входит также в состав минерала доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Часто встречаются залежи сульфата кальция в виде минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфата кальция – в виде минералов фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), фторида кальция – в виде минерала плавикового шпата CaF_2 и нитрата кальция – в виде кальциевой, или норвежской селитры $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Кальций входит также в состав многих алюмосиликатов, в частности полевых шпатов.

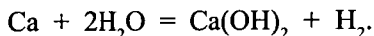
Химические свойства. Кальций – активный металл. Так, при обычных условиях он легко взаимодействует с кислородом воздуха и галогенами:



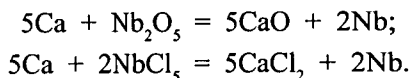
При нагревании кальций реагирует с водородом, азотом, серой, фосфором, углеродом и другими неметаллами:



С холодной водой кальций взаимодействует медленно, а с горячей — очень энергично:

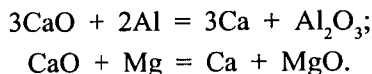


Кальций может отнимать кислород и галогены от оксидов и галогенидов менее активных металлов, т. е. обладает восстановительными свойствами:



Получение. Металлический кальций получают, главным образом, электролизом его расплавленных солей. Электролитом служит расплавленная смесь хлорида и фторида кальция CaCl_2 и CaF_2 в соотношении 3:1 (по массе). Фторид кальция прибавляют для понижения температуры плавления смеси.

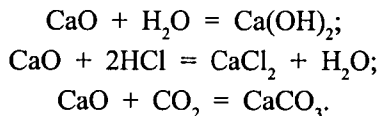
Некоторое количество кальция получают путем металлотермического восстановления оксида кальция в вакууме щелочными металлами, алюминием, магнием:



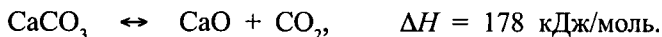
Применение. Кальций применяют в металлургии для очистки чугуна и стали от оксидов, а также в производстве многих редких металлов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.) как восстановитель этих металлов из их оксидов и хлоридов. Металлический кальций применяют для получения гидрида кальция CaH_2 (который восстанавливает трудновосстанавливающиеся оксиды) и карбида кальция CaC_2 (применяющегося для получения ацетилена). Кальций используют также для производства различных сплавов с

бериллием, магнием, алюминием, медью, свинцом, висмутом и другими металлами.

Оксид кальция CaO . Белое вещество, плавящееся при температуре около 3000°C , с ярко выраженными основными свойствами. Хорошо взаимодействует с водой, кислотами и кислотными оксидами:

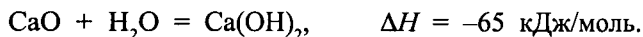


В лабораторных условиях оксид кальция можно получить окислением кальция, а также термическим разложением его карбоната. В промышленности CaO получают обжигом известняка, поэтому его называют еще жженой (или негашеной) известью:



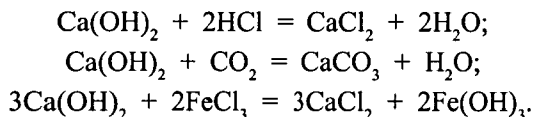
Оксид кальция применяют для футеровки печей, в производстве гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, синтетического гипса, карбида кальция CaC_2 , для изготовления стекла, в лабораторных и промышленных установках для связывания диоксида углерода, в металлургии – в качестве основного флюса (для получения шлаков).

Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Оксид кальция энергично взаимодействует с водой с образованием плохо растворимого в воде гидроксида кальция (гашеной извести):

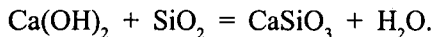


Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называется известковой водой; на воздухе он мутнеет вследствие взаимодействия с углекислым газом и образования карбоната кальция.

Гидроксид кальция является щелочью, поэтому легко реагирует с кислотами, кислотными оксидами и солями:



Песок также взаимодействует с гашеной известью, образуя чрезвычайно прочный силикат кальция CaSiO_3 :



Гашеная известь в смеси с песком и водой образует известковый раствор, используемый в строительстве для скрепления кирпичей при кладке стен, для штукатурных работ и др.

Другим соединением кальция, применяемым в качестве вяжущего строительного материала, является строительный гипс $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который получают путем прокаливания природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $150 \dots 180^\circ \text{C}$. При замешивании строительного гипса с водой получается тестообразная масса, которая быстро затвердевает вследствие образования кристаллического гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Строительный гипс применяется для штукатурных работ, а также в производстве строительных деталей и конструкций. Вместе с асбестом и другими материалами он используется также для производства теплоизоляционных материалов.

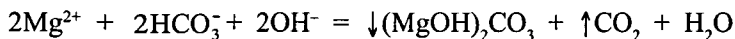
ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ. Природная вода, взаимодействуя с содержащимися в земной коре солями, приобретает определенную жесткость, которая обусловлена содержанием в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Жесткость выражается числом миллиграмм-эквивалентов (мг-экв) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Различают жесткость *карбонатную* и *некарбонатную*. Первая обусловлена содержанием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а вторая – хлоридов и сульфатов тех же металлов. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости составляет *общую жесткость* воды, которая может колебаться в широких пределах: от 4 мг-экв (мягкая вода) до 12 мг-экв (жесткая вода).

Жесткая вода непригодна для питания паровых котлов, так как растворенные в воде соли при кипячении образуют накипь, которая резко снижает теплопроводность стенок котла, вследствие чего увеличивается расход топлива и перегреваются стенки котла, что может вызвать взрыв. Жесткая вода непригодна для проведения многих технологических процессов, поэтому ее предварительно умягчают, т. е. уменьшают концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , используя методы, при которых ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводятся в практически нерастворимые соединения.

Карбонатная жесткость может быть устранена кипячением воды. Так как растворимость газов понижается с повышением температуры, то при кипячении жесткой воды из нее выделяется диоксид углерода, и гидрокарбонаты переходят в труднорастворимые карбонаты, выпадающие в осадок:



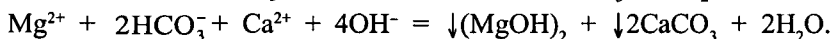
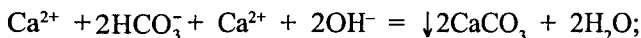
а ионы Mg^{2+} осаждаются в виде основного карбоната:



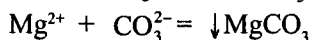
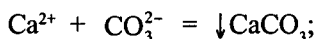
(участвующие в последней реакции ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$).

Карбонатную жесткость называют временной жесткостью, а некарбонатную, сохраняющуюся после кипячения воды, называют постоянной жесткостью.

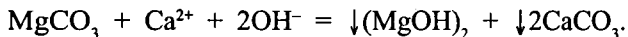
Карбонатную жесткость можно устранить добавлением гашеной извести:



При одновременном добавлении извести и соды можно избавиться и от некарбонатной жесткости (известково-содовый способ):

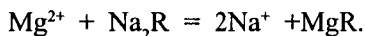
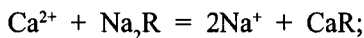


и далее



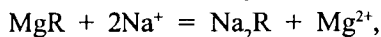
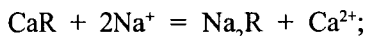
Один из наиболее современных способов устранения жесткости воды основан на применении *ионитов*, которые представляют собой твердые вещества, содержащие в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Иониты не растворяются в растворах солей, кислот и щелочей; они делятся на *катиониты* (для обмена катионов) и *аниониты* (для обмена анионов). Для устранения жесткости воды применяют катиониты – синтетические ионообменные смолы и алюмосиликаты, например $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Их состав условно можно выразить общей формулой Na_2R , где Na^+ – подвижный катион, способный обмениваться на другие катионы, R^{2-} – частица катионита, несущая отрицательный заряд (в приведенном примере $\text{R}^{2-} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$).

Если пропустить воду через слой катионита, то ионы Na^+ будут обмениваться на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Таким образом, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переходят из раствора в катионит, а ионы Na^+ — из катионита в раствор, жесткость воды при этом устраняется.

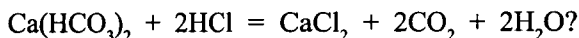
После использования большей части ионов Na^+ катиониты регенерируют; для этого их выдерживают в растворе хлорида натрия, при участии которого происходит обратный процесс:



и регенерированный катионит может быть использован для умягчения новых порций жесткой воды.

Если известна жесткость воды, можно определить массу растворенной в воде соли, обуславливающей эту жесткость, а также рассчитать количество соответствующего реагента, необходимое для устранения данной жесткости. Рассмотрим несколько примеров.

1. Какова карбонатная жесткость воды, если на реакцию с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 150 мл воды, израсходовано 12 мл децинормального раствора соляной кислоты:



Решение. Определим нормальность раствора гидрокарбоната кальция, используя закон эквивалентов:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2,$$

откуда

$$N_2 = V_1 \cdot N_1 / V_2 = 12 \cdot 0,1 / 150 = 0,008 \text{ г-экв/л.}$$

Таким образом, в 1 л воды содержится 0,008 г-экв ионов Ca^{2+} , следовательно, жесткость воды составляет 8 мг-экв.

2. Какова масса гидрокарбоната магния в 100 л воды, если жесткость воды, обусловленная этой солью, равна 6 мг-экв?

Решение. Молярная масса $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ составляет 146 г/моль, следовательно, грамм-эквивалент равен $146/2 = 73$ г, а миллиграмм-эквивалент 73 мг. Так как в 100 л воды с жесткостью 6 мг-экв содержится $6 \cdot 100 = 600$ мг-экв $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, то масса соли равна $600 \cdot 73 = 43800$ мг = 43,8 г.

3. Сколько граммов соды Na_2CO_3 надо добавить к 1 м³ воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 7,5 мг-экв?

Решение. В 1 м^3 воды содержится $1000 \cdot 7,5 = 7500$ мг-экв, или 7,5 г-экв, солей жесткости, следовательно, согласно закону эквивалентов, соды надо добавить тоже 7,5 г-экв. Молярная масса Na_2CO_3 составляет 106 г/моль, следовательно, грамм-эквивалент равен $106/2 = 53$ г, а масса соды $7,5 \cdot 53 = 397,5$ г.

10.3. Галогены

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, образующие главную подгруппу VII группы периодической системы, называются *галогенами*. Такое название, которое означает «солероды», они получили за способность непосредственно соединяться с металлами, образуя соль.

Атомы галогенов имеют структуру внешнего электронного уровня s^2p^5 , поэтому они легко принимают один электрон, образуя однозарядные отрицательные ионы и приобретая при этом устойчивую электронную структуру благородного газа s^2p^6 . Фтор, обладающий самой высокой электроотрицательностью, в своих соединениях всегда находится в степени окисления $-I$; остальные галогены проявляют различные степени окисления от $-I$ до $+VII$. Наименьший радиус атома в подгруппе галогенов – у фтора, у остальных галогенов он увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I < At$; в таком же порядке уменьшается сродство атомов элементов к электрону, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность галогенов (табл. 10.3). Видно, что наиболее активный галоген – фтор, а наименее активный –

Таблица 10.3. Некоторые свойства галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I	At
Валентные электроны	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Сродство атома к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08	~ 2,8
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,6	~ 2,2
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	–
Радиус иона Э^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Межъядерное расстояние в молекуле Э_2 , нм	0,142	0,199	0,228	0,267	–
Температура плавления, °C	–219,6	–101,0	–7,3	113,6	227,0
Температура кипения, °C	–188,1	–34,1	59,2	185,5	317,0

астат, у которого наблюдается резкое ослабление неметаллических свойств и появление свойств, характерных для металлов.

ФТОР. Из солей фтора наиболее распространен в природе флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 . Фтор в виде фторида кальция входит также в состав апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

В обычных условиях фтор представляет собой бесцветный, обладающий резким запахом газ, который в толстых слоях окрашен в зеленовато-желтый цвет. При $-181,1^\circ\text{C}$ фтор переходит в жидкое состояние, а при $-219,6^\circ\text{C}$ затвердевает. Растворимость фтора не изучена, так как он разрушает почти все растворители.

Химические свойства. Обладая наибольшей из всех элементов электроотрицательностью, фтор совсем не проявляет положительной степени окисления; в отличие от других галогенов, фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисления $-I$.

Фтор взаимодействует почти со всеми элементами, причем реакции протекают более энергично, чем с хлором или кислородом. На поверхности некоторых металлов (Pb, Cu, Ni, Mg) образуется плотная пленка фторида, которая препятствует дальнейшему течению реакции.

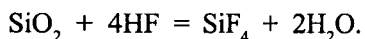
Неметаллы в порошкообразном состоянии реагируют с фтором очень энергично, а в компактном — значительно труднее. Углерод в виде сажи сгорает в атмосфере фтора мгновенно, а графит реагирует с фтором только при высокой температуре. С кислородом и азотом фтор непосредственно не взаимодействует.

Получение. Фтор получают электролизом смеси фторида калия и жидкого фтороводорода состава $\text{KF} + 2\text{HF}$ (температура плавления 70°C). Электролиз ведут в никелевом сосуде, который является катодом, а анодом служит уголь. Образующийся на внутренней поверхности стенок электролизера фторид никеля NiF_2 предохраняет аппарат от разрушения. Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой для предотвращения взрыва при смешивании продуктов электролиза — водорода и фтора.

Применение. Фтор применяют для получения фторопроизводных органических соединений, которые используются как сырье для производства фторопластов (тефлон), высокотемпературных смазочных масел и жидкостей для холодильных машин (фреонов).

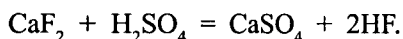
Фтороводород, плавиковая кислота. Фтороводород — газ с резким запахом. При $19,9^\circ\text{C}$ он переходит в жидкое состояние, а

при $-83,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ затвердевает. Жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. Раствор фтороводорода в воде называется фтороводородной, или плавиковой кислотой. В отличие от других галогеноводородных кислот, плавиковая кислота относится к слабым кислотам*. Она хорошо реагирует с многими металлами, основными оксидами, основаниями и солями. В присутствии сильных кислот в ней растворяются многие редкие металлы, которые в других кислотах не растворяются (Ti, Zr, Nb, Ta и др.). Плавиковая кислота образует со многими металлами очень прочные комплексные фториды: H_3FeF_6 , H_2TiF_6 , H_3AlF_6 . Натриевая соль Na_3AlF_6 даже в расплаве диссоциирует с образованием иона AlF_3^{3-} . Фтороводород и плавиковая кислота реагируют с диоксидом кремния SiO_2 с образованием летучего фторида кремния:



Так как в состав стекла входит значительное количество диоксида кремния, плавиковая кислота разъедает стекло, поэтому хранить ее можно в посуде, изготовленной из полимерных материалов (полиэтилена, фторопласта или эбонита), или в стеклянной, но покрытой изнутри слоем парафина.

Получают фтороводород действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат CaF_2 :

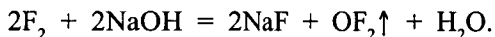


Фтороводород образуется также как побочный продукт при переработке апатитов.

Фтороводород применяется для получения фторорганических соединений, в производстве фторопластов, а также как травильный агент при обработке поверхности некоторых металлов.

Большинство солей фтороводородной кислоты (фторидов) мало растворимы в воде; хорошо растворимы лишь фториды Na, K, Al, Sn и Ag. Все соли плавиковой кислоты ядовиты.

Кислородсодержащих кислот фтор не образует, хотя соединения фтора с кислородом известны. Так, фторид кислорода OF_2 можно получить пропусканием фтора в охлажденный 2%-ный раствор NaOH :



* Объяснение этой особенности фтороводородной кислоты дано в гл. 8.

Помимо OF_2 при этом всегда образуются кислород, озон и пероксид водорода. При обычных условиях OF_2 – бесцветный газ с резким запахом озона. Фторид кислорода очень ядовит, проявляет сильные окислительные свойства и служит одним из эффективных окислителей ракетных топлив.

ХЛОР. Широко известными природными соединениями хлора являются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов: каменная (поваренная) соль NaCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как примеси к названным минералам встречаются хлориды других металлов. Значительное количество хлоридов различных металлов содержится в морской воде.

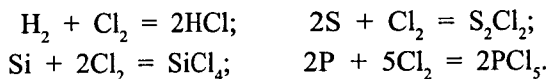
При обычных условиях хлор – газ желто-зеленого цвета с резким запахом, ядовит. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха. В 1 объеме воды при 20°C растворяется около 2 объемов хлора; такой раствор называется *хлорной водой*. При атмосферном давлении хлор при -34°C переходит в жидкое состояние, а при -101°C затвердевает. При комнатной температуре он переходит в жидкое состояние только при давлении 600 кПа. Хлор хорошо растворим во многих органических растворителях, особенно в тетрахлориде углерода CCl_4 , с которым не взаимодействует.

Химические свойства. На внешнем электронном уровне атома хлора находятся 7 электронов s^2p^5 , поэтому он легко присоединяет электрон, образуя анион Cl^- . Благодаря наличию незаполненного $3d$ -подуровня атом хлора при возбуждении может иметь последовательно 1, 3, 5 и 7 неспаренных электронов, поэтому в кислородсодержащих соединениях хлор может иметь степень окисления +I, +III, +V и +VII.

В отсутствие влаги хлор довольно инертен, но в присутствии даже следов влаги активность его резко возрастает. Он хорошо взаимодействует с металлами:

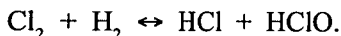


и многими неметаллами:

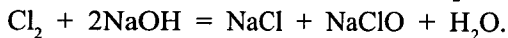


С кислородом, углеродом и азотом хлор в непосредственное взаимодействие не вступает.

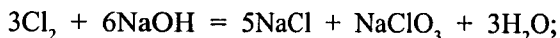
При растворении хлора в воде образуются две кислоты: хлороводородная, или соляная, и хлорноватистая:



При взаимодействии хлора с холодными растворами щелочей образуются соответствующие соли этих кислот:

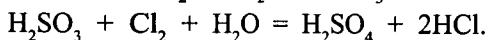
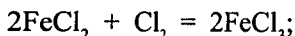


Полученные растворы называются *жавелевой водой*, которая, как и хлорная вода, обладает сильными окислительными свойствами благодаря наличию иона ClO^- и применяется для отбеливания тканей и бумаги. С горячими растворами щелочей хлор образует соответствующие соли соляной и хлорноватой кислот:

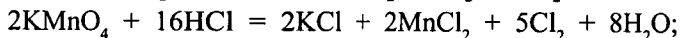


Образовавшийся хлорат калия KClO_3 называется *бертолетовой солью*.

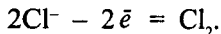
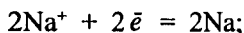
Хлор – сильный окислитель, поэтому легко взаимодействует со сложными веществами, в состав которых входят элементы, способные окисляться до более высокой степени окисления:



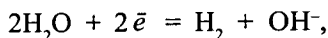
Получение. В лабораторных условиях хлор получают действием различных окислителей на концентрированную соляную кислоту; в качестве окислителей используют, например, диоксид марганца (при нагревании), перманганат калия или бертолетову соль:



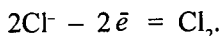
В промышленности хлор получают электролизом растворов или расплавов хлоридов щелочных металлов. При электролизе расплава хлорида щелочного металла на катоде выделяется щелочной металл, а на аноде – хлор:



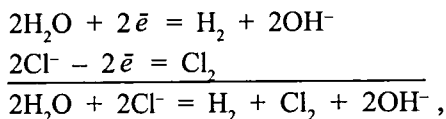
Электролиз растворов солей протекает иначе, чем электролиз расплавленных электролитов. Так, в растворе хлорида натрия находятся гидратированные ионы Na^+ и Cl^- , а также молекулы воды. При прохождении тока через раствор катионы Na^+ движутся к катоду, а хлорид-ионы Cl^- — к аноду. Однако реакция, протекающая на катоде, существенно отличается от реакции, идущей в расплавленной соли: вместо ионов натрия восстанавливаются молекулы воды:



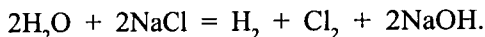
а на аноде окисляются хлорид-ионы:



В итоге на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, а в растворе (вблизи катода) накапливается гидроксид натрия NaOH (отрицательные заряды ионов OH^- компенсируются положительными зарядами ионов Na^+). Общее уравнение электролиза водного раствора NaCl в ионной форме имеет вид:



или в молекулярной форме

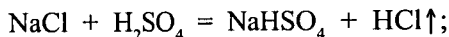


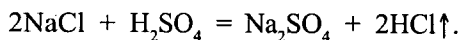
Так как хлор может реагировать со щелочью, катодное и анодное пространства разделяют полупроницаемой диафрагмой из асбеста.

Применение. Хлор используют для отбеливания бумаги и тканей, для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод, в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов и др. В цветной металлургии его используют для хлорирования руд, которое является одной из стадий получения некоторых металлов.

Хлороводород и соляная кислота. Хлороводород HCl представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом. В 1 л воды при 0 °С растворяется около 500 л хлороводорода.

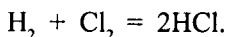
В лабораторных условиях хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид натрия:



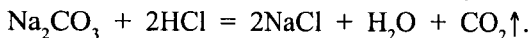
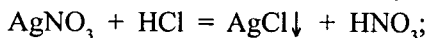
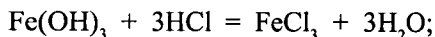
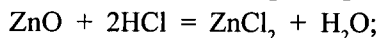
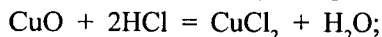
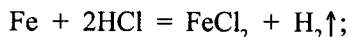


Первая из этих реакций протекает при слабом нагревании, а вторая – при более высокой температуре.

В промышленности хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на сухой хлорид натрия при высокой температуре (по второму уравнению), а также сжиганием водорода в атмосфере хлора:



Раствор хлороводорода в воде называется *соляной кислотой*. Это сильная кислота, она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями:



Кроме свойств, присущих сильным кислотам, эта кислота характеризуется также восстановительными свойствами: концентрированная соляная кислота реагирует с различными сильными окислителями с образованием хлора.

Соли соляной кислоты называются *хлоридами*. Большинство из них хорошо растворяются в воде и полностью диссоциируют на ионы. Слаборастворимыми являются хлорид свинца PbCl_2 , хлорид серебра AgCl , хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 (каломель) и хлорид меди (I) CuCl .

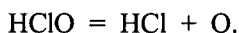
Насыщенный при комнатной температуре водный раствор хлороводорода может содержать не более 42 % хлороводорода и его плотность не превышает 1,20 г/см³. Поступающая в продажу соляная кислота содержит 36-37 % хлороводорода и имеет плотность 1,19 г/см³.

Соляную кислоту хранят и транспортируют в стальных цистернах, покрытых изнутри кислотоупорной резиной, или в стеклянных баллонах.

Хлороводород, соляная кислота и ее соли широко используются в промышленности и лабораторной практике. Хлороводород применяют в органическом синтезе для получения хлорорганических соединений. Соляную кислоту используют для получения солей, травления металлов, а также как реактив в химических лабораториях.

Кислородные соединения хлора. Хлор образует четыре кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую, хлористую, хлорноватую и хлорную.

Хлорноватистая кислота HClO образуется при взаимодействии хлора с водой, а также ее солей с сильными минеральными кислотами. Она относится к слабым кислотам, очень неустойчива. Состав продуктов ее разложения зависит от условий. При сильном освещении хлорноватистой кислоты, наличии в растворе восстановителя, а также длительном стоянии она разлагается с выделением атомарного кислорода:



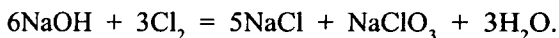
В присутствии водоотнимающих веществ образуется оксид хлора (I), который является ангидридом хлорноватистой кислоты:



При нагревании хлорноватистая кислота разлагается с образованием двух кислот – соляной и хлорноватой:

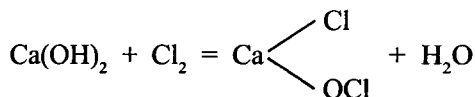


Поэтому при взаимодействии хлора с горячим раствором щелочи образуются соли соляной и хлорноватой кислот:

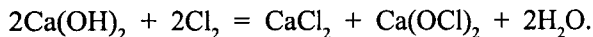


Соли хлорноватистой кислоты – гипохлориты – очень сильные окислители.

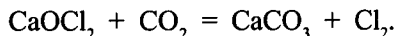
Хлорная, или белильная, известь CaOCl_2 , или $\text{CaCl}(\text{ClO})$, образуется при взаимодействии хлора с гидроксидом кальция:



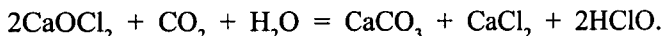
или



Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, хлорная известь разлагается с выделением хлора:

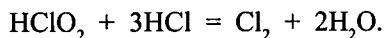


Во влажном воздухе выделяется хлорноватистая кислота:



Хлорная известь применяется как отбеливающее и дезинфицирующее вещество.

Хлористая кислота HClO_2 образуется при действии концентрированной серной кислоты на хлориты щелочных металлов, которые получают как промежуточные продукты при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов в отсутствие диафрагмы между катодным и анодным пространствами. Это слабая, неустойчивая кислота, очень сильный окислитель в кислотной среде. При взаимодействии ее с соляной кислотой выделяется хлор:



Хлорит натрия NaClO_2 используется для получения диоксида хлора, при обеззараживании воды, а также как отбеливающий агент.

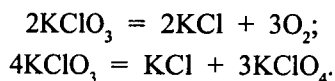
Хлорноватая кислота HClO_3 образуется при действии на ее соли – хлораты – серной кислоты. Это очень неустойчивая кислота, очень сильный окислитель. Может существовать только в разбавленных растворах; при концентрации более 40 % HClO_3 раствор разлагается со взрывом.

Соли хлорноватой кислоты – хлораты – образуются при электролизе растворов хлоридов в отсутствие диафрагмы между катодным и анодным пространствами, а также при растворении хлора в горячем растворе щелочей, как показано выше. Хлорат калия (бертолетова соль) слабо растворяется в воде и в виде белого осадка легко отделяется от других солей. Как и кислота, хлораты – довольно сильные окислители:

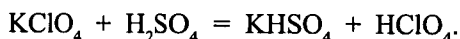


Хлораты применяются для производства взрывчатых веществ, а также для получения кислорода в лабораторных условиях и солей

хлорной кислоты – перхлоратов. При нагревании бертолетовой соли в присутствии диоксида марганца MnO_2 , играющего роль катализатора, выделяется кислород. Если же нагревать хлорат калия без катализатора, то он разлагается с образованием калиевых солей хлороводородной и хлорной кислот:

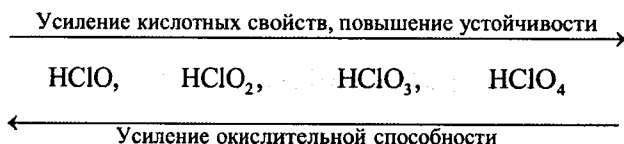


При обработке перхлоратов концентрированной серной кислотой можно получить *хлорную кислоту* $HClO_4$:



Это самая сильная кислота. Она наиболее устойчива из всех кислородсодержащих кислот хлора, однако безводная кислота при нагревании, встряхивании или контакте с восстановителями может разлагаться со взрывом. Разбавленные растворы хлорной кислоты вполне устойчивы и безопасны в работе.

Характер изменения свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора позволяет сделать вывод, что сила этих кислот, а также их устойчивость возрастают с увеличением степени окисления хлора*, а их окислительная способность уменьшается, что наглядно можно выразить следующей схемой:



Наиболее сильный окислитель – хлорноватистая кислота $HClO$, наименее сильный – хлорная кислота $HClO_4$, но она же – самая сильная из существующих кислот.

БРОМ. В свободном состоянии бром в природе не встречается. Он не образует также самостоятельных минералов, а его соединения (в большинстве случаев со щелочными металлами) являются примесями хлорсодержащих минералов, таких, как камен-

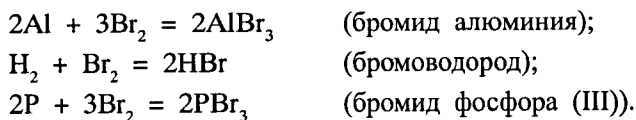
* Такая закономерность – усиление кислотных свойств гидроксида с ростом степени окисления элемента – характерна не только для хлора, но и для других элементов (что будет показано в гл. 13 на примере гидроксидов переходных металлов).

ная соль, сильвинит и карналлит. Соединения брома встречаются также в водах некоторых озер и буровых скважин.

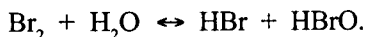
Бром – легколетучая красно-бурая жидкость с неприятным, удушливым запахом. Кипит при 58,8 °С и затвердевает при –7,3 °С. В 1 л воды при 20 °С растворяется 35 г брома. В органических растворителях бром растворяется значительно лучше.

Химические свойства. По химическим свойствам бром напоминает хлор: его атом легко присоединяет электрон, образуя ион Br⁻, в кислородсодержащих соединениях проявляет степень окисления +I, +III, +V и +VII.

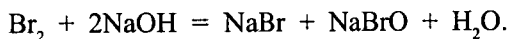
Подобно хлору, бром взаимодействует с металлами и неметаллами:



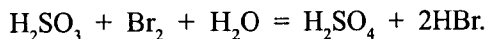
Все реакции брома протекают менее энергично, чем хлора. Менее энергично бром реагирует и с водой; при растворении в воде реагирует только часть брома, образуя бромоводородную и бромноватистую кислоты:



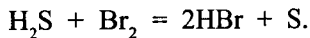
При растворении брома в растворе щелочи на холоду образуются соли этих кислот:



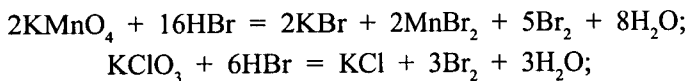
Бром, как и хлор, является окислителем. Так, он легко окисляет сернистую кислоту до серной:

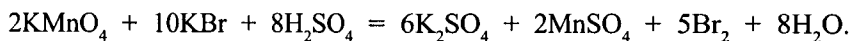


Если к раствору сероводорода прибавить бромную воду, то красно-бурая окраска исчезает и раствор мутнеет вследствие выделения серы:

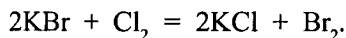


Получение. В лабораторных условиях бром получают действием различных окислителей на бромоводородную кислоту или ее соли в сернокислотной среде:





В промышленности бром получают действием хлора на различные бромиды:

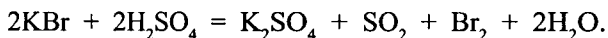


Применение. Для получения различных броморганических соединений, используемых в лакокрасочной и фармацевтической промышленности. Значительные количества брома расходуются для получения бромида серебра, используемого в качестве светочувствительного вещества при изготовлении кинофотоматериалов.

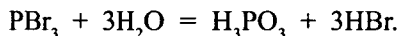
Бромоводород и бромоводородная кислота. Бромоводород – бесцветный газ с резким запахом, переходящий при $-66,8^\circ\text{C}$ в жидкость, затвердевающую при -87°C . В 1 л воды при 0°C растворяется около 500 л бромоводорода.

Химические свойства бромоводорода и его водного раствора – бромоводородной кислоты – аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты с той лишь разницей, что бромоводородная кислота является более сильной кислотой, а бромоводород – более сильным восстановителем.

Из-за легкой окисляемости бромоводорода его нельзя получить действием концентрированной серной кислоты на бромиды щелочных металлов при нагревании, так как серная кислота окисляет бромиды до свободного брома:



Свободный от брома бромоводород получают взаимодействием трибромида фосфора с водой:



Бромоводородная кислота HBr применяется для получения бромидов различных металлов, особенно бромида серебра, который используется в производстве светочувствительных кинофотоматериалов.

Большинство солей бромоводородной кислоты (б р о м и д о в) хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми солями являются бромид серебра AgBr , бромид ртути (I) Hg_2Br_2 , бромид меди (I) CuBr и бромид свинца PbBr_2 .

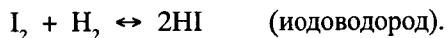
Кислородные соединения брома аналогичны кислородным соединениям хлора, но кислоты являются более слабыми электро-

литами и более слабыми окислителями. Кроме бромата калия KBrO_3 , который применяется в аналитической химии и лабораторной практике, они практического значения не имеют.

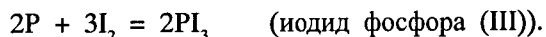
Иод. Соединения иода самостоятельных залежей не образуют, а встречаются в виде примесей к минералам хлора. Соли иода содержатся в водах буровых скважин. Заметные количества иода входят в состав некоторых морских водорослей, зола которых может быть использована как сырье для получения иода.

Иод представляет собой твердое темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При медленном нагревании он легко возгоняется, образуя фиолетовые пары. При быстром нагревании иод при 114°C плавится, а при 183°C кипит. Он хорошо растворим в органических растворителях и очень незначительно в водном растворе иодида калия KI : в присутствии KI при 20°C в 1 л воды растворяется 290 мг иода.

Химические свойства. По химическим свойствам иод похож на хлор и бром, однако менее активен. С водородом он реагирует только при нагревании, причем реакция протекает не до конца:



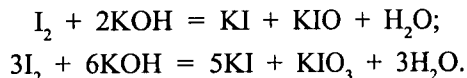
При нагревании иод взаимодействует с фосфором:



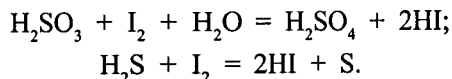
В присутствии воды, играющей роль катализатора, иод интенсивно, почти со взрывом, реагирует с алюминием:



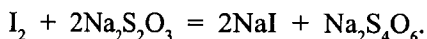
С водой иод почти не реагирует, а со щелочью реагирует аналогично хлору и бром:



Иод обладает окислительными свойствами, которые проявляет в присутствии сильных восстановителей:

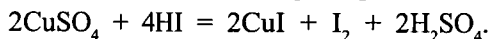
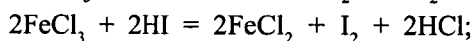
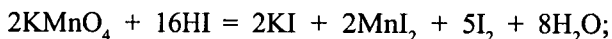


При взаимодействии иода с тиосульфатом образуется не сульфат, как в случае с хлором или бромом, а тетраионат:

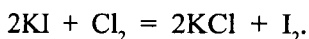


Эта реакция используется в аналитической химии; метод анализа, основанный на ее применении, называется *иодометрическим*.

Получение. В лаборатории иод можно получить аналогично получению хлора или брома действием различных окислителей на иодоводородную кислоту:



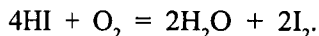
В промышленности иод получают действием хлора на иодиды:



Применение. Иод используют в лабораторной практике и медицине. Он входит в состав многих фармацевтических препаратов, а в качестве 5%-ного водно-спиртового раствора используется для обработки ран.

Иодоводород и *иодоводородная кислота*. Иодоводород – бесцветный, с резким запахом газ, который при $-35,4^\circ\text{C}$ превращается в жидкость, а при $-50,8^\circ\text{C}$ затвердевает. В 1 л воды растворяется около 500 л иодоводорода, образуя иодоводородную кислоту. Она значительно сильнее соляной и даже бромоводородной кислот.

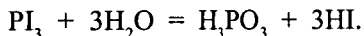
Иодоводородная кислота – очень сильный восстановитель, поэтому окисляется даже кислородом воздуха, вследствие чего раствор ее окрашивается в бурый цвет:



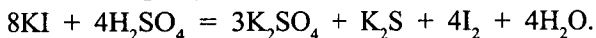
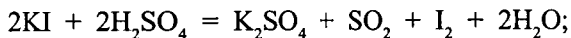
На свету окисление происходит более энергично, чем в темноте, поэтому растворы иодоводородной кислоты хранят в темной стеклянной посуде.

Большинство солей иодоводородной кислоты – иодидов – хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми являются иодид серебра AgI , иодид ртути (I) Hg_2I_2 , иодид меди (I) CuI и иодид свинца PbI_2 .

Иодоводород получают действием воды на иодид фосфора (III):



Получить иодоводород действием серной кислоты на иодиды щелочных металлов невозможно, так как почти весь иодид окисляется концентрированной серной кислотой до свободного иода:



Иодоводородная кислота применяется только в лабораторной практике.

Кислородные соединения иода аналогичны кислородным соединениям брома. Слабые кислоты HIO , HIO_3 и HIO_4 являются также слабыми окислителями. Они находят применение только в лабораторной практике.

АСТАТ. Радиоактивный элемент, следующий за иодом («экаиод»), получил свое название *астат* благодаря своей неустойчивости («астат» в переводе означает «нестойкий»). Его получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций. Астат в природе практически не встречается; ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного распада урана и тория. Свойства астата были изучены методами радиохимии. Элементный астат растворяется в органических растворителях; соединение астата с серебром AgAt нерастворимо в воде. Таким образом, по своим свойствам астат похож на иод.

10.4. Подгруппа кислорода

К главной подгруппе VI группы периодической системы относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Первые четыре элемента, имеющие неметаллический характер, иногда объединяют под названием «*халькогены*», что означает «*образующие руды*». Последний элемент подгруппы кислорода – радиоактивный *полоний* – проявляет ярко выраженный металлический характер: по своим химическим свойствам полоний близок к висмуту Bi, соседнему по периоду элементу периодической системы.

Атомы элементов подгруппы кислорода имеют на внешнем уровне по шесть электронов s^2p^4 , легко присоединяют два элект-

рона, приобретая при этом устойчивую электронную структуру благородного газа s^2p^6 и проявляя степень окисления $-II$. По величине электроотрицательности кислород уступает только фтору, поэтому в оксиде OF_2 степень окисления кислорода равна $+II$, в соединениях со всеми другими элементами она равна $-II$, в пероксидах $-I$. Степень окисления остальных элементов подгруппы кислорода в соединениях с металлами и с водородом равна, как правило, $-II$, а в соединениях с неметаллами, например с кислородом, она может иметь значения $+IV$ и $+VI$.

Физические и химические свойства халькогенов закономерно изменяются с увеличением порядковых номеров элементов (табл. 10.4): увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, понижается окислительная активность нейтральных атомов и усиливаются восстановительные свойства атомов со степенью окисления $-II$.

Таблица 10.4. Некоторые свойства халькогенов

Свойства	O	S	Se	Te
Валентные электроны	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Относительная электроотрицательность	3,5	2,6	2,5	2,1
Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137
Радиус иона E^{2-} , нм	0,136	0,182	0,193	0,211
Температура плавления, $^{\circ}C$	-218,8	119,3	217	449,8
Температура кипения, $^{\circ}C$	-183,0	444,6	685	990

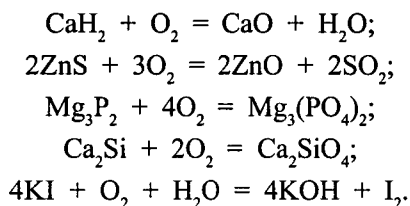
Сильнее всего неметаллический характер выражен у *кислорода* и *серы*. *Селен* и *теллур* занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами. Так, в элементарном состоянии *селен* существует как в неметаллической, так и в металлической модификациях. Для элементарного *теллура* металлическая модификация является даже наиболее обычной. Но по своим химическим свойствам и эти два элемента стоят ближе к неметаллам. Их сходство с металлами в химическом отношении проявляется лишь в том, что они могут образовывать соли с сильными кислотами, в которые они входят в качестве катионов (хотя эти соли малоустойчивы).

КИСЛОРОД. Кислород является наиболее распространенным элементом в природе. Содержание его в земной коре составляет 47 % (масс.). В свободном состоянии он содержится в воздухе [около 23 %

(масс.)], входит в состав воды (88,9 %), всех оксидов, из которых состоит земная кора, кислородсодержащих солей, а также многих органических веществ растительного и животного происхождения.

При обычных условиях кислород – газ без цвета и запаха, слабо растворимый в воде (в 1 объеме воды при 20 °С растворяется 3 объема кислорода). При атмосферном давлении кислород сжижается при –183 °С, а затвердевает при –219 °С.

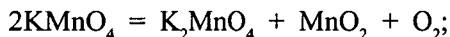
Химические свойства. Кислород взаимодействует со всеми металлами, за исключением золота и платиновых металлов (кроме осмия), образуя оксиды. Он взаимодействует также со всеми неметаллами, кроме галогенов, образуя кислотные или несолеобразующие оксиды. С кислородом реагируют все соединения металлов с неметаллами, за исключением хлоридов и бромидов:



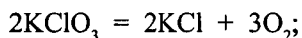
В атомарном состоянии кислород более активен, чем в молекулярном. В молекулярном состоянии кислород существует в виде двух аллотропических видоизменений – *кислорода* O_2 и *озона* O_3 .

Получение. В лабораторных условиях кислород можно получить:

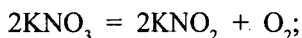
- 1) разложением перманганата калия при нагревании:



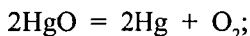
- 2) разложением бертолетовой соли в присутствии диоксида марганца как катализатора:



- 3) разложением нитратов щелочных или щелочноземельных металлов:



- 4) разложением оксида ртути:



5) электролизом воды, к которой для увеличения электропроводности добавляют щелочи или сульфаты щелочных металлов. Этот метод применяется также для промышленного получения кислорода.

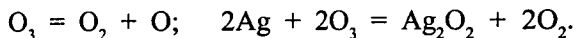
В промышленности кислород получают также разделением (ректификацией) жидкого воздуха. Воздух – смесь газов, из которой состоит атмосфера, окружающая земной шар. Основными постоянными компонентами воздуха являются кислород [20,9 % (об.) и 23,2 % (масс.)], азот [(78,2 % (об.) и 75,5 % (масс.))] и благородные газы [0,9 % (об.) и 1,3 % (масс.)]. К переменным компонентам воздуха относятся диоксид углерода и водяной пар. Пыль и различные газы (SO_2 , H_2S , NO_2 и другие) являются случайными примесями; содержание их зависит от метеорологических и местных условий, времени года, наличия поблизости промышленных предприятий и т. д.

При 0 °C и 101,3 кПа масса 1 л чистого воздуха, освобожденного от переменных и случайных компонентов, равна 1,293 г, следовательно, средняя молекулярная масса воздуха равна $22,4 \cdot 1,293 \approx 29$.

При температуре –140 °C и давлении около 4 МПа воздух конденсируется в бесцветную прозрачную жидкость. Жидкий воздух кипит при –192 °C; сначала улетучивается главным образом азот ($T_{\text{кип}} = -196$ °C), затем аргон ($T_{\text{кип}} = -186$ °C). В результате остается довольно чистый кислород ($T_{\text{кип}} = -183$ °C). На этом основано использование жидкого воздуха в технике для получения азота, кислорода и аргона.

Так как кислород легче переходит в жидкое состояние, чем азот, то содержание кислорода в жидком воздухе примерно в 2,5 раза больше, чем в атмосфере. Поэтому сгорание различных веществ в жидком воздухе протекает более интенсивно, чем в обычном атмосферном воздухе. Многие вещества, охлажденные жидким воздухом, сильно изменяют свои свойства. Например, резина становится хрупкой и при ударе раскалывается на мелкие куски.

Озон O_3 . Окислительные свойства озона выражены более ярко, чем кислорода. Это объясняется тем, что озон малоустойчив и легко распадается на молекулярный и атомарный кислород, который всегда более активен. Поэтому озон окисляет многие вещества, стойкие к действию кислорода. Так, кислород даже при высоких температурах не реагирует с серебром, а озон окисляет серебро до пероксида:



В природе озон образуется при электрических разрядах в атмосфере во время грозы, а также при окислении некоторых смолистых веществ хвойных деревьев. В лаборатории озон можно получить в озонаторе, подвергая электрическому разряду сухой кислород или воздух.

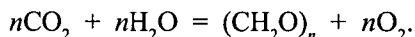
Озон благодаря сильной окислительной способности убивает микроорганизмы, поэтому его применяют в качестве дезинфицирующего вещества для обеззараживания питьевой воды и воздуха. Небольшое содержание озона в атмосфере благоприятно влияет на организм человека, но высокая концентрация его приводит к отравлению.

Применение. Широкое применение кислорода в технике обусловлено тем, что процессы окисления в кислороде протекают значительно интенсивнее, чем на воздухе; кроме того, повышается температура пламени, так как теплота не расходуется на нагревание азота, содержащегося в воздухе. Поэтому технический кислород применяют для интенсификации окислительных процессов в химической и металлургической промышленности: в реакциях окисления органических веществ, для обжига руд, выплавки чугуна и стали, при резке металлов, в горнодобывающей промышленности. Чистый кислород используется в медицине, кислородных приборах для работы под землей, под водой, на больших высотах и как окислитель ракетного топлива.

Круговорот кислорода в природе. Из всего кислорода, содержащегося в земной коре, воздухе, а также в составе оксидов, солей и воды, круговороту подвергается только тот, который содержится в свободном состоянии в воздухе, что составляет только около 10^{-4} % от общего содержания кислорода в земной коре.

При окислении углерода и водорода, содержащихся в различных видах топлива, образуются диоксид углерода и вода. Для сжигания углей, нефтепродуктов, древесины, различных природных, попутных и образующихся в промышленном производстве газов (генераторный, коксовый, доменный) расходуется огромное количество кислорода. Значительную его часть поглощают при дыхании живые организмы. Однако количество кислорода в атмосфере остается практически неизменным. Это достигается благодаря жизнедеятельности растений, которые поглощают диоксид углерода и воду и с помощью особых катализаторов –

ферментов – под действием солнечной энергии (фотосинтез) превращают их в углеводы, освобождая кислород:



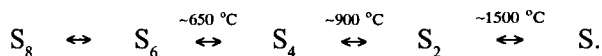
Выделяющийся кислород попадает в атмосферу и компенсирует ту его часть, которая расходуется на окислительные процессы. Таким образом, постоянное количество кислорода в атмосфере обусловлено жизнедеятельностью растительного и животного мира.

СЕРА. Относится к числу весьма распространенных элементов: содержание ее в земной коре составляет 0,037 %. В природе она встречается в свободном состоянии (самородная сера), в виде сульфидов и сульфатов. Важнейшими сульфидными природными соединениями являются пирит, или железный колчедан FeS_2 , цинковая обманка ZnS , свинцовый блеск PbS , медный блеск Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , киноварь HgS и сульфиды многих тяжелых металлов, которые входят в состав так называемых *полиметаллических* сульфидных руд. Важнейшими природными сульфатами являются сульфат натрия Na_2SO_4 , кристаллогидрат которого $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ называется глауберовой солью, сульфат кальция CaSO_4 , образующий минерал гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и сульфат магния, или горькая соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Сера входит в состав животных и растительных белков и при их разложении выделяется в виде сероводорода.

Сера – твердое кристаллическое вещество желтого цвета. Она существует в трех аллотропических модификациях: ромбическая, моноклинная и пластическая. Наиболее устойчивой при обычных условиях является ромбическая сера. Моноклинная сера образуется при нагревании ромбической серы выше 96°C ; при охлаждении она снова переходит в ромбическую. Если кипящую серу вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера – коричневая тягучая масса, напоминающая сырой каучук; со временем она снова переходит в ромбическую серу.

При обычных условиях молекула серы состоит из восьми атомов, замыкающихся в кольцо (рис. 10.2). В парообразном состоянии молекулы серы в зависимости от температуры могут состоять из шести, четырех и двух атомов:



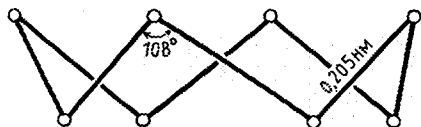
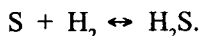


Рис. 10.2. Строение молекулы серы S_8

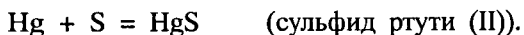
Сера очень плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях (спиртах, бензоле, сероуглероде и др.).

Химические свойства. Сера относится к числу довольно активных неметаллов. Она хорошо горит на воздухе, образуя диоксид серы SO_2 ; при этом образуется также триоксид серы SO_3 , количество которого в отсутствие катализатора незначительно.

При нагревании серы в атмосфере водорода образуется сероводород:



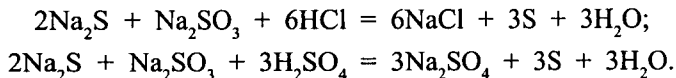
С металлами сера взаимодействует в большинстве случаев при нагревании, но с некоторыми металлами (например с ртутью) и при комнатной температуре:



Эта реакция используется в лабораторной практике для связывания разлитой ртути, пары которой очень ядовиты. Для этого предполагаемое место нахождения мельчайших капелек ртути посыпают порошком серы.

Получение. Серу можно получить как из источников самородной серы, так и из ее соединений. В промышленности серу получают выплавкой самородной серы перегретым водяным паром через скважины. Расплавленная сера выносится на поверхность, где ее разливают в формы.

В лаборатории серу можно получить из сульфида и сульфита натрия. Для этого нужно смешать их растворы в стехиометрическом соотношении и нейтрализовать соляной или серной кислотой:



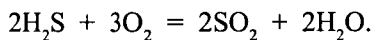
Сера выделяется в виде мелкодисперсного порошка, который при отстаивании осаждается.

Применение. Сера используется для получения серной кислоты и вулканизации каучука в производстве резины: при нагревании

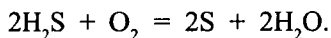
сера присоединяется к двойным связям макромолекул каучука и «сшивает» их, образуя дисульфидные «мостики» — S — S —. В результате вулканизации каучук теряет пластичность и становится прочным и упругим. При введении в каучук большого количества серы получается твердый продукт — *эбонит*, являющийся хорошим изоляционным материалом, использующимся в электро-технике для изготовления штепселей, розеток и др. Сера применяется также для борьбы с вредителями сельского хозяйства и в фармацевтической промышленности — для изготовления мазей против кожных заболеваний.

Сероводород и сероводородная кислота. Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. При $-60\text{ }^\circ\text{C}$ он переходит в жидкое состояние, а при $-86\text{ }^\circ\text{C}$ затвердевает. В 1 л воды при комнатной температуре растворяется около 2,5 л сероводорода. Он очень ядовит. Признаки отравления сероводородом — потеря обоняния, головные боли и тошнота. Противоядие — свежий воздух.

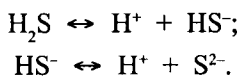
Сероводород — сильный восстановитель. Он горит на воздухе и в кислороде:



При медленном окислении сероводорода (при недостатке кислорода) выделяется сера:

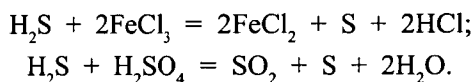


Раствор сероводорода в воде ведет себя как слабая двухосновная кислота:

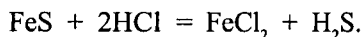


Диссоциация по второму уравнению происходит слабо.

Сероводородная кислота, как и сероводород, обладает восстановительными свойствами. Она окисляется не только сильными окислителями, такими, как галогены и кислород, но и более слабыми, такими, как соли железа (III) и серная кислота:



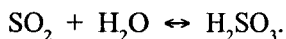
В лабораторных условиях сероводород получают действием соляной или разбавленной серной кислот на сульфид железа (II) (реакцию проводят в аппарате Киппа):



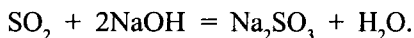
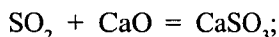
Растворимыми солями сероводородной кислоты – *сульфидами* – являются только соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония. Сульфиды остальных металлов в воде нерастворимы, а сульфиды меди, серебра, ртути, свинца и многих других тяжелых металлов не растворяются даже в кислотах (за исключением азотной). Этим объясняется легкость, с которой сероводород реагирует с растворами солей тяжелых металлов. Это же свойство обуславливает применение сероводорода в аналитической химии для отделения катионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др.) от катионов легких металлов (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.).

Сернистый газ, или *диоксид* серы SO_2 . Представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом. При -10°C он переходит в жидкое состояние, а при -73°C затвердевает. В 1 л воды при комнатной температуре растворяется около 40 л сернистого газа.

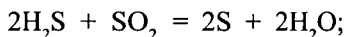
Сернистый газ является ангидридом сернистой кислоты:



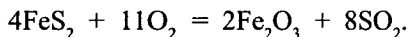
Сернистый ангидрид взаимодействует с основными оксидами и гидроксидами:



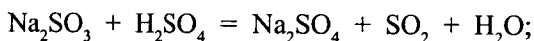
Он может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя:



В промышленности сернистый газ используют главным образом для производства серной кислоты. Для получения сернистого газа сжигают либо серу, либо железный колчедан FeS_2 :

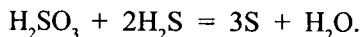
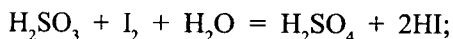


В лабораторных условиях сернистый газ можно получить действием концентрированной серной кислоты на сухой сульфит или металлическую медь (при нагревании):



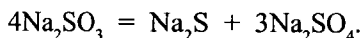
Со многими окрашенными органическими соединениями сернистый газ образует бесцветные продукты, поэтому его применяют для отбеливания различных изделий. Кроме того, сернистый газ применяется для уничтожения плесени и различных вредных грибов.

Сернистая кислота H_2SO_3^* . Является довольно слабой, неустойчивой и существует только в разбавленных растворах. В концентрированных растворах она распадается на сернистый газ и воду. Сернистая кислота, как и сернистый ангидрид, обладает как восстановительными, так и окислительными свойствами:



Сернистая кислота практического применения не находит, но ее соли, особенно сульфит и гидросульфит натрия Na_2SO_3 и NaHSO_3 , применяются в кинофотопромышленности как составные части проявителя.

При нагревании сульфита калия или натрия до 600 °С образуются сульфат и сульфид, т. е. сера (IV) выступает одновременно как окислитель и восстановитель:



Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При кипячении водного раствора сульфита натрия Na_2SO_3 с серой образуется *тиосульфат натрия*

* Доказательств в пользу существования кислоты H_2SO_3 не получено (хотя известны ее соли – сульфиты и гидросульфиты), поэтому правильнее было бы пользоваться формулой гидрата $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диссоциирующего согласно следующему уравнению:

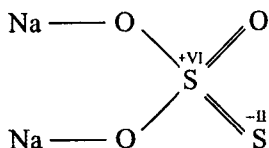


Однако для простоты часто пользуются формулой H_2SO_3 .

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – соль серноватистой, или тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

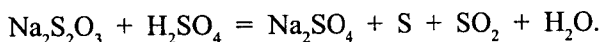


Структурная формула тиосульфата натрия

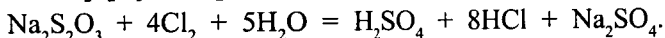
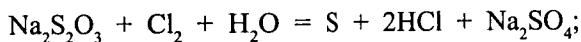


показывает, что в его молекуле один атом серы имеет степень окисления +VI, а другой –II.

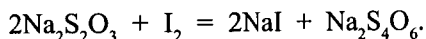
Тиосерная кислота неустойчива, поэтому при действии сильной кислоты на тиосульфат натрия образуются сера, сернистый газ и вода:



Тиосульфат – хороший восстановитель; при взаимодействии с хлором он восстанавливает его в соляную кислоту, окисляясь при этом либо до серы (при недостатке хлора), либо до серной кислоты (при избытке хлора):



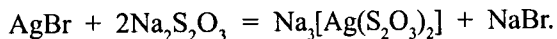
При взаимодействии с более слабыми окислителями, например иодом, тиосульфат окисляется до соли *тетратионовой* кислоты $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



Эта реакция лежит в основе одного из методов количественного химического анализа – *иодометрии*.

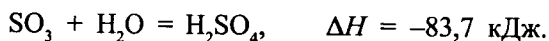
Тетратионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ принадлежит к группе двухосновных политионовых кислот общей формулы $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где x может принимать значения от 2 до 6. Политионовые кислоты неустойчивы и известны лишь в водных растворах.

Из тиосульфатов наибольшее практическое значение имеет так называемый гипосульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который применяют в фотографии для удаления из фотоземлюльсии остатков бромидов серебра, неразложившегося под действием света. Тиосульфат натрия образует с бромидом серебра растворимую комплексную соль:



Тиосульфат натрия применяется также в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбеливания тканей.

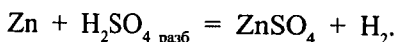
Серный ангидрид, или *триоксид серы* SO_3 . Представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 45°C , превращающуюся при температуре ниже 17°C в белую кристаллическую массу. Крайне гигроскопичен; соединяясь с водой, образует серную кислоту:



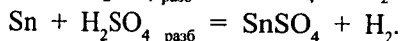
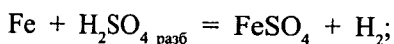
При растворении серного ангидрида в воде выделяется большое количество теплоты и, если прибавить к воде большое количество серного ангидрида сразу, может произойти взрыв. Серный ангидрид хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя так называемый *олеум*; содержание серного ангидрида в олеуме достигает 60%.

Серная кислота H_2SO_4 . Безводная серная кислота – тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, затвердевающая при $10,4^\circ\text{C}$; очень гигроскопична, поглощает влагу, выделяя огромное количество теплоты. Поэтому нельзя приливать воду к кислоте, так как это может привести к разбрызгиванию раствора и даже к взрыву. Следует приливать кислоту к воде небольшими порциями, помешивая раствор.

Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства сильных кислот, в ней растворяются металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода, при этом выделяется водород:



При растворении железа, олова и других металлов, проявляющих несколько степеней окисления, образуются сульфаты металлов с низшей степенью окисления. Например:



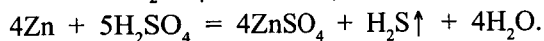
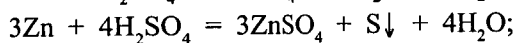
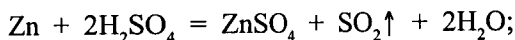
Концентрированная серная кислота по химическим свойствам резко отличается от разбавленной. Она почти не диссоциирует, без нагревания не взаимодействует с железом (пассивирует его), что позволяет транспортировать и хранить ее в стальных цистернах.

Концентрированная серная кислота обладает сильными окислительными свойствами. Она окисляет некоторые металлы, расположенные в ряду напряжений после водорода (например, медь, серебро, ртуть), и многие неметаллы (например, углерод, серу, фос-

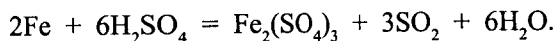
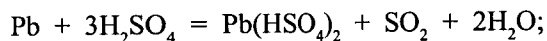
фор). При этом выделяется не водород, а продукты восстановления серы (VI): SO_2 , S или H_2S . Степень окисления серы в этих продуктах зависит как от концентрации серной кислоты, так и от активности восстановителя: чем сильнее восстановитель, тем глубже процесс восстановления. Так, ртуть восстанавливает концентрированную серную кислоту до SO_2 :



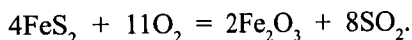
При взаимодействии с цинком продуктами восстановления могут быть как SO_2 , так и свободная сера и сероводород:



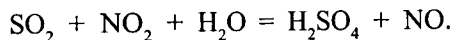
Свинец и железо растворяются в горячей концентрированной серной кислоте с образованием гидросульфата свинца и сульфата железа (III) соответственно:



Получение. В промышленности серную кислоту получают двумя методами: нитрозным и контактным. Исходным сырьем в обоих случаях служит пирит FeS_2 . Его обжигают в специальных печах, в результате образуется оксид железа («пиритовый огарок») и сернистый газ:



Получение серной кислоты нитрозным методом осуществляют с помощью *нитрозы*, которая представляет собой серную кислоту, содержащую оксид азота NO и диоксид азота NO_2 . Сернистый газ реагирует с диоксидом азота и водой, образуя серную кислоту:

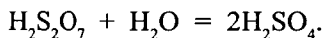


Получающийся оксид азота NO взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь в диоксид азота NO_2 , следовательно, в нитрозном методе NO является катализатором.

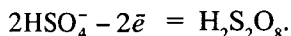
При контактном методе получения серной кислоты взаимодействие сернистого газа с кислородом воздуха происходит при уча-

стии ванадиевого ангидрида V_2O_5 в качестве катализатора. Реакция протекает при температуре около $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образовавшийся триоксид серы пропускают в 96%-ную серную кислоту, которая, насыщаясь SO_3 , превращается в олеум.

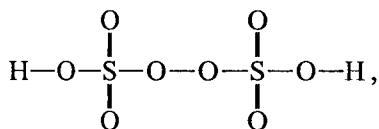
Триоксид серы частично взаимодействует с серной кислотой, образуя *пиросерную* кислоту $H_2S_2O_7$. При разбавлении пиросерной кислоты водой вновь образуется серная кислота:



Пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$. При электролизе 50 %-ного раствора серной кислоты на катоде разряжаются ионы водорода, а на аноде ионы HSO_4^- , которые, теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют *пероксодисерную* кислоту:



Строение пероксодисерной кислоты можно выразить формулой



из которой видно, что два атома кислорода связаны в молекуле пероксодисерной кислоты между собой ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для пероксидов.

Пероксодисерная кислота обладает, подобно пероксидам, сильными окислительными свойствами. Соли пероксодисерной кислоты – пероксодисульфаты – применяются в качестве окислителей в лабораторной практике.

Применение. Из всех кислот серная кислота – наиболее используемая. Особенно много ее расходуют на производство минеральных удобрений и взрывчатых веществ. Ее применяют для производства почти всех других кислот, различных солей и многих красителей, а также для очистки продуктов перегонки нефти и продуктов, выделяемых из каменноугольной смолы (бензол, толуол). Серную кислоту используют в металлургической и многих других отраслях промышленности.

СЕЛЕН и ТЕЛЛУР. Встречаются в природе в небольших количествах, обычно в виде примеси в сульфидных рудах. Оба неме-

талла вполне устойчивы на воздухе; не растворимы в воде, соляной и разбавленной серной кислотах, в царской водке, а также в концентрированных растворах щелочей.

Многие соединения селена и теллура по своим свойствам очень похожи на соответствующие соединения серы. Селенистый водород H_2Se и теллуристый водород H_2Te – ядовитые газы с неприятным запахом; так же, как и сероводород, они являются очень сильными восстановителями. Растворы H_2Se и H_2Te – более сильные кислоты, чем сероводородная кислота.

Селен и теллур, сгорая на воздухе, образуют кристаллические оксиды SeO_2 и TeO_2 ; при растворении их в воде получают селенистую H_2SeO_3 и теллуристую H_2TeO_3 кислоты.

При действии сильных окислителей на селенистую и теллуристую кислоты образуются соответственно селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_2TeO_4 кислоты, представляющие собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Селеновая кислота – сильная, теллуровая – очень слабая. Селеновая и теллуровая кислоты – сильные окислители. Горячая безводная селеновая кислота растворяет многие металлы, в том числе и золото:



Применение. Селен обладает свойством изменять свою электропроводность под влиянием освещения; его электропроводность на свету в тысячи раз больше, чем в темноте. На этом свойстве основано применение селена для изготовления фотоэлементов и выпрямителей. Теллур применяют в металлургии в качестве добавок к разным сплавам, а также в производстве свинцовых кабелей для повышения их твердости и эластичности. Многие селениды и теллуриды (ZnSe , PbSe , CdTe , HgTe , PbTe и др.) применяют как полупроводники (в термоэлементах, солнечных батареях, фотосопротивлениях и др.).

10.5. Подгруппа азота

К главной подгруппе V группы периодической системы относятся азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по пять электронов s^2p^3 , поэтому они могут присоединять по три

электрона, приобретая устойчивую электронную конфигурацию благородного газа s^2p^6 и проявляя при этом отрицательную степень окисления $-III$. Атомы фосфора и последующих элементов могут приобретать пять неспаренных электронов за счет перехода s -электрона на d -подуровень внешнего уровня, что позволяет им проявлять в своих соединениях положительную степень окисления $+V$. Атом азота не имеет d -подуровня, поэтому для образования кислородсодержащих соединений, в которых его степень окисления равна $+V$, он вынужден отдавать один электрон с $2s$ -подуровня атому кислорода, приобретая заряд $+1$. Это осуществляется, например, в азотной кислоте*.

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения $ЭН_3$, в которых их связь с водородом менее полярна, чем связь с водородом галогенов и халькогенов, поэтому гидриды $ЭН_3$ не отщепляют в водном растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами.

Неметаллические свойства у элементов подгруппы азота выражены слабее, чем у галогенов и халькогенов. Так, мышьяк и сурьма приблизительно в равной степени обладают как свойствами неметаллов, так и свойствами металлов, а у висмута металлические свойства преобладают над неметаллическими (табл. 10.5).

Таблица 10.5. Некоторые свойства элементов подгруппы азота

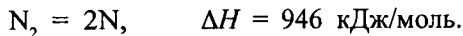
Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Валентные электроны	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Относительная электроотрицательность	3,07	2,2	2,1	1,8	1,7
Радиус атома, нм	0,071	0,13	0,15	0,16	0,18
Температура плавления, °C	-210,0	44,1	—	630,5	271,3
Температура кипения, °C	-195,8	257	—	1634	1550
Плотность, г/см ³	0,81	1,83	5,72	6,68	9,80

АЗОТ. Встречается в природе главным образом в свободном состоянии: в воздухе доля азота составляет 78,09 % (об.) и 75,6 % (масс.). Азот — газ без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха; растворимость его в воде меньше, чем у кислорода: при

* Электронная структура молекулы азотной кислоты будет рассмотрена ниже.

20 °С в 1 л воды растворяется 15,4 мл азота (кислорода 31 мл). Поэтому относительное содержание азота по отношению к кислороду в воздухе, растворенном в воде, меньше, чем в атмосферном.

Химические свойства. В обычных условиях азот химически довольно инертен, что обусловлено большой прочностью тройной связи в молекуле азота $N \equiv N$. Для химического взаимодействия азота с другими элементами необходимо разрушить молекулу N_2 на атомы, на что затрачивается большое количество энергии:

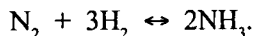


Поэтому азот становится реакционноспособным лишь при повышенных температурах.

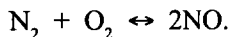
При высокой температуре азот соединяется с металлами, образуя нитриды*. Например:



С водородом азот соединяется в присутствии катализатора при высоких давлении и температуре:



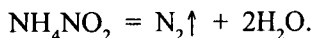
При температуре электрической дуги (3000...4000 °С) азот соединяется с кислородом, образуя монооксид:



Помимо минимальной степени окисления –III и максимальной +V, азот в своих соединениях проявляет также степени окисления +IV, +III, +II, +I, –I и –II.

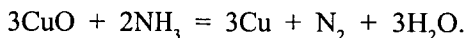
Получение. В технике азот получают из воздуха: воздух переводят в жидкое состояние, а затем испарением отделяют азот от менее летучего кислорода ($T_{\text{кип}N_2} = -195,8$ °С, $T_{\text{кип}O_2} = -183$ °С). Полученный таким путем азот содержит примеси благородных газов (преимущественно аргона).

В лабораторных условиях азот получают разложением при нагревании нитрита аммония:



* Нитрид лития образуется уже при комнатной температуре: $6Li + N_2 = 2Li_3N$.

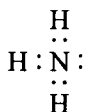
Для получения азота в лабораторных условиях можно использовать также разложение аммиака над оксидом меди:



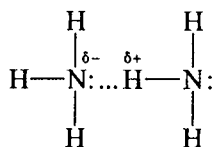
Применение. В больших количествах азот расходуется на получение аммиака и для создания инертной среды (например, для наполнения электрических ламп накаливания и при перекачке горючих жидкостей). Им азотируют поверхность стальных изделий, т. е. насыщают азотом при высокой температуре, в результате чего в поверхностном слое образуются нитриды железа; такая сталь выдерживает нагревание до 500 °С без потери своей твердости.

Соединения азота находят применение в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ и во многих отраслях промышленности.

АММИАК. Азот образует с водородом несколько соединений, из которых важнейшим является аммиак NH_3 . У атома азота, входящего в состав молекулы аммиака, имеется четыре пары электронов, из которых три образуют ковалентную связь с тремя атомами водорода, а одна пара электронов является «свободной» (неподеленной) и принадлежит только атому азота:



Химическая связь N – H полярная: положительный заряд сосредоточен на атомах водорода, отрицательный – на атоме азота, вследствие чего между молекулами аммиака возникает водородная связь*, что схематически можно изобразить так:



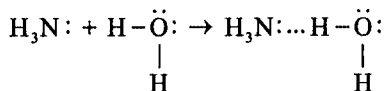
Благодаря водородным связям аммиак имеет сравнительно высокие температуры плавления и кипения, а также высокую теплоту испарения, он легко сжижается.

Аммиак – бесцветный газ с характерным резким запахом, почти

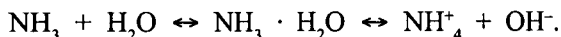
* Природа и механизм образования водородной связи рассмотрены ранее в гл. 8.

в два раза легче воздуха. При увеличении давления или охлаждении он легко сжижается в бесцветную жидкость ($T_{\text{кип}} = -33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 1 объеме воды растворяется до 700 объемов NH_3). Раствор аммиака в воде называется *аммиачной водой*, или *нашатырным спиртом*; при кипячении растворенный аммиак улетучивается из раствора.

Химические свойства. Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами:

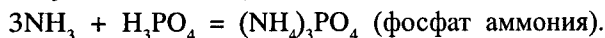


Образовавшийся гидрат аммиака* обычно изображают так: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кроме гидрата аммиака в растворе частично образуются ионы аммония и гидроксид-ионы, что можно выразить уравнением



Данное равновесие смещено влево (в сторону образования аммиака), поэтому концентрация гидроксид-ионов незначительна, что обуславливает слабощелочную реакцию аммиачной воды, т. е. гидрат аммиака является слабым основанием ($K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

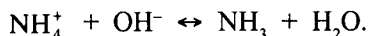
Для аммиака характерны реакции присоединения протона, вследствие чего образуется ион аммония. Так, при взаимодействии аммиака с кислотами образуются *соли аммония*:



Аммонийные соли хорошо растворяются в воде, подвергаясь при этом гидролизу. Поэтому растворы солей аммония и сильных кислот имеют кислотную реакцию:

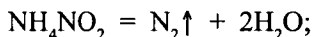
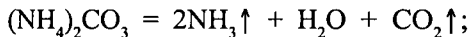


При взаимодействии солей аммония с растворами щелочей выделяется аммиак, который обнаруживают по запаху или по появлению синего окрашивания влажной красной лакмусовой бумажки:

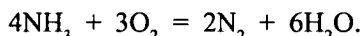


* *Гидраты* – это продукты присоединения воды к веществу.

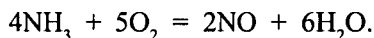
Все аммонийные соли при нагревании разлагаются. Например:



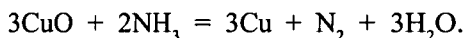
Поскольку азот в аммиаке имеет низшую степень окисления (–III), то аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, аммиак реагирует с кислородом с образованием азота и воды:



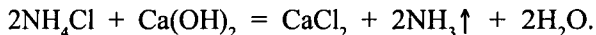
При каталитическом окислении аммиака (например, в присутствии платины) образуется оксид азота (II) и вода:



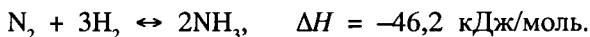
При нагревании аммиак восстанавливает оксид меди (II), а сам окисляется до свободного азота:



Получение и применение. В лабораторных условиях аммиак получают нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью:



В промышленности аммиак получают синтезом из водорода и азота:



Катализатором этой реакции служит губчатое железо с добавками активаторов – оксидов алюминия и калия.

Поскольку эта реакция экзотермическая, то сместить равновесие в сторону образования аммиака можно путем понижения температуры, но при этом сильно уменьшается скорость реакции. Поэтому процесс ведут при 500...550 °С, а для противодействия влиянию повышенной температуры используют повышенное давление от 20 до 100 МПа.

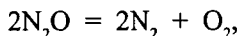
Большое количество вырабатываемого в промышленности аммиака применяется для получения азотной кислоты и азотных удобрений. Аммиак используется также как холодильный агент в холодильных установках (он легко сжижается и затем при испаре-

нии поглощает теплоту). Жидкий аммиак и его водные растворы применяют как жидкие удобрения.

Оксиды азота. Азот образует шесть оксидов, в которых проявляет степени окисления от +I до +V: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . В обычных условиях оксид азота (V) N_2O_5 – кристаллическое вещество, оксид азота (IV) N_2O_4 – жидкость, а остальные оксиды – газы. Оксид азота (I) N_2O и оксид азота (II) NO – несолеобразующие оксиды, остальные – солеобразующие.

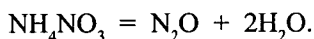
Из всех оксидов азота наибольшее значение имеют оксиды азота (II) и азота (IV) как промежуточные продукты в производстве азотной кислоты.

Оксид азота (I) N_2O – газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде, очень неустойчив и легко разлагается на азот и кислород:

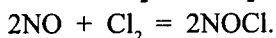
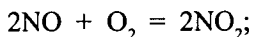


поэтому все вещества горят в нем, как в кислороде.

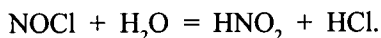
Оксид азота (I) возбуждающе действует на нервную систему и притупляет болевые ощущения, поэтому он применяется в медицине как наркотическое средство («веселящий газ»). Получают его термическим разложением нитрата аммония:



Оксид азота (II) NO – бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Он легко присоединяет кислород и хлор, образуя соответственно оксид азота (IV) и *нитрозилхлорид* $NOCl$:

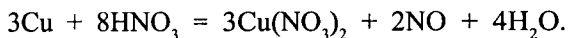


Нитрозилхлорид является *хлорангидридом* азотистой кислоты, поэтому при растворении его в воде образуются азотистая и соляная кислоты:



Моноксид азота трудно отдает кислород, поэтому в атмосфере NO могут гореть только вещества, очень энергично соединяющиеся с кислородом (например, фосфор).

В промышленности моноксид азота получают каталитическим окислением аммиака, а в лабораторных условиях действием на медь разбавленной азотной кислоты:

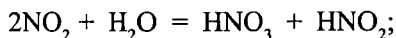


Диоксид азота NO_2 – газ бурого цвета со специфическим запахом, тяжелее воздуха, ядовит, раздражает дыхательные пути. При понижении температуры диоксид азота подвергается димеризации, образуя бесцветную жидкость N_2O_4 :

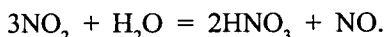


При -11°C равновесие практически полностью смещено в сторону образования N_2O_4 , при 140°C – в сторону образования NO_2 .

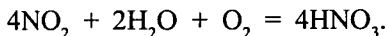
Диоксид азота является ангидридом двух кислот: азотной и азотистой, поэтому, растворяясь в воде, он образует эти кислоты, а в растворе щелочи – соли этих кислот:



Азотистая кислота HNO_2 малоустойчива, особенно при нагревании, поэтому при растворении NO_2 в теплой воде образуется азотная кислота и монооксид азота – продукт разложения азотистой кислоты:

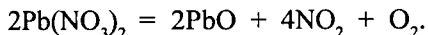


В избытке кислорода образуется только азотная кислота:

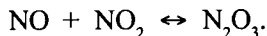


Диоксид азота – сильный окислитель: уголь, фосфор, сера горят в нем, а оксид серы (IV) SO_2 окисляется до оксида серы (VI) SO_3 .

В промышленности диоксид азота получают окислением монооксида азота, а в лабораторных условиях – действием концентрированной азотной кислоты на различные металлы, а также разложением нитратов тяжелых металлов при нагревании:

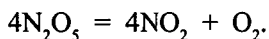


Азотистый ангидрид N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость, легко разлагающуюся на монооксид и диоксид азота; растворяясь в воде, образует азотистую кислоту. Азотистый ангидрид образуется при охлаждении смеси монооксида и диоксида азота:

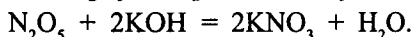
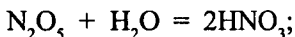


Азотистый ангидрид образуется как промежуточный продукт при нитрозном способе производства серной кислоты.

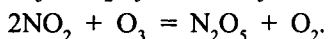
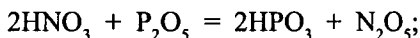
Азотный ангидрид N_2O_5 – твердое кристаллическое вещество, плавится с возгонкой при $32,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, разлагаясь на диоксид азота и кислород:



Взаимодействуя с водой или щелочью, образует азотную кислоту или ее соли:

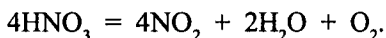


Получается действием фосфорного ангидрида на безводную азотную кислоту или озона на диоксид азота:



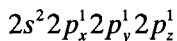
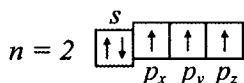
N_2O_5 – сильный окислитель, очень неустойчив и может разлагаться со взрывом.

Азотная кислота HNO_3 – бесцветная (при хранении желтеющая) жидкость с плотностью $1,5\text{ г/см}^3$, которая при $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ кипит, а при $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ затвердевает. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях; безводная – «дымит» на воздухе вследствие частичного разложения ее паров с образованием бурого газа:

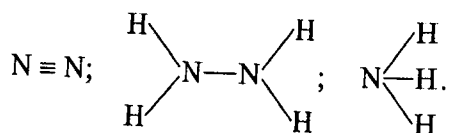


Растворенный в кислоте диоксид азота придает раствору желтоватый цвет.

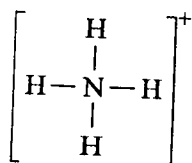
Химические свойства HNO_3 . Степень окисления азота в азотной кислоте $+V$, а валентность равна четырем. **Валентность** – это число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами в молекуле; валентность атома азота не может быть больше четырех. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим схему распределения электронов на внешнем электронном уровне атома азота. В атоме азота все три $2p$ -орбитали (p_x , p_y , p_z) заняты одинокими электронами:



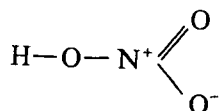
Поскольку атом азота имеет три неспаренных электрона, он может образовывать три химические связи, что можно проиллюстрировать на примере молекул азота N_2 , гидразина N_2H_4 и аммиака NH_3 :



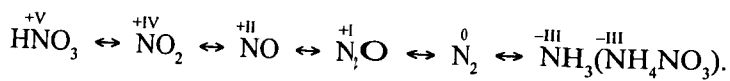
Четвертая ковалентная связь может образовываться по донорно-акцепторному механизму, например, при образовании иона аммония NH_4^+ :



Валентность азота в молекуле азотной кислоты также равна четырем, так как атом азота может отдать один электрон с подуровня $2s$ одному из атомов кислорода, после чего будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным:

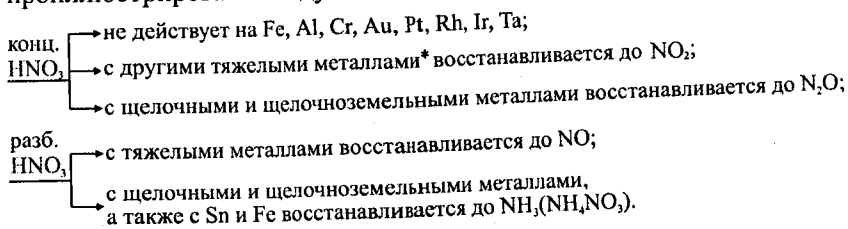


Азотная кислота относится к числу сильных кислот. Она является сильным окислителем, поэтому при взаимодействии ее с металлами водород не выделяется, он окисляется, образуя воду. Восстановление азота азотной кислоты происходит до различных степеней окисления в зависимости от концентрации азотной кислоты и активности металла:

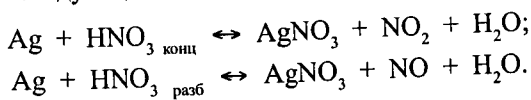


Образуется также соль азотной кислоты (нитрат соответствующего металла).

Характер взаимодействия азотной кислоты с металлами можно проиллюстрировать следующей схемой:

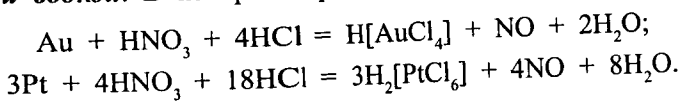


Например, серебро (тяжелый металл) взаимодействует с азотной кислотой по следующим схемам:

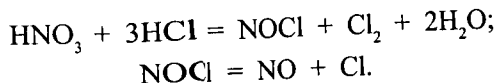


Следует иметь в виду, что концентрированная азотная кислота при обыкновенной температуре не взаимодействует с алюминием, хромом и железом. Она переводит их в пассивное состояние вследствие образования на их поверхности защитной оксидной пленки. Поэтому концентрированную азотную кислоту хранят и перевозят в таре, изготовленной из этих металлов.

Смесь 1 объема концентрированной (63%-ной) азотной кислоты и 3 объемов концентрированной соляной кислоты называют *царской водкой*. В ней растворяются золото и платина:



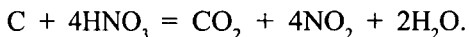
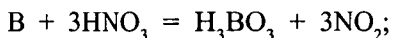
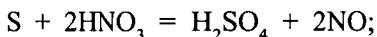
Действие царской водки состоит в том, что азотная кислота окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор и *нитрозилхлорид*, который малоустойчив и разлагается на монооксид азота и атомарный хлор, обладающий очень высокой реакционной способностью:



Благородные металлы окисляются атомарным хлором и образуют с хлорид-ионами комплексные хлориды.

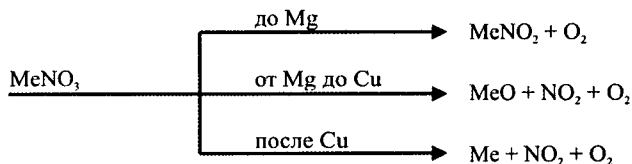
* Тяжелые металлы имеют плотность $\geq 5 \text{ г/см}^3$.

Азотная кислота взаимодействует с большинством неметаллов, окисляя их до соответствующих кислот или оксидов. Например:



Применение. Азотная кислота широко используется в промышленности для получения красителей, взрывчатых веществ, азотных удобрений и солей азотной кислоты. Кроме того, она применяется для растворения металлов (медь, свинец, серебро), которые не реагируют с другими кислотами.

Все соли азотной кислоты (нитраты) хорошо растворяются в воде. При нагревании нитраты разлагаются, при этом нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений до Mg, при разложении образуют нитриты и кислород; от Mg до Cu – оксид металла, NO₂ и кислород, а после Cu – свободный металл, NO₂ и кислород:



Нитраты натрия, калия, аммония и кальция называются селитрами: NaNO₃ – натриевая селитра, KNO₃ – калийная селитра, NH₄NO₃ – аммонийная селитра, Ca(NO₃)₂ – кальциевая селитра. Селитры используются главным образом как минеральные удобрения. Кроме того, KNO₃ применяется для приготовления черного пороха (смесь 75% KNO₃, 15% С и 10% S), а также при консервировании ветчины, колбас. Из NH₄NO₃, порошка алюминия и угля изготавливается взрывчатое вещество – аммонал.

Кругооборот азота в природе. Азот необходим для жизнедеятельности растений, которые усваивают в основном связанный азот в виде аммонийных солей или нитратов. При гниении растительных остатков часть связанного азота остается в виде аммиака, а часть выделяется в свободном состоянии. При сгорании древесины азот также выделяется в свободном состоянии. Этот процесс, повторяю-

щийся ежегодно, мог бы привести к азотному голоданию и к прекращению жизни на Земле. Однако ряд природных явлений позволяет возмещать потери азота почвой: при грозových разрядах некоторое количество азота превращается в азотную кислоту и возвращается в почву; часть азота воздуха переводится в связанное состояние азотобактериями, живущими на корнях бобовых растений. Однако всех этих поступлений азота в почву недостаточно, поэтому приходится вносить в нее соединения азота в виде органических и минеральных азотных удобрений: торфа, навоза, сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кальциевой, калийной и аммонийной селитры и аммофосов (дигидро- и гидрофосфатов аммония).

ФОСФОР. В природе фосфор встречается только в виде соединений. Основными минералами фосфора являются *фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и *апатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Кроме того, фосфор входит в состав белковых веществ, а также костей и зубов.

Фосфор имеет несколько аллотропных модификаций: белый, красный, черный и др.

Белый фосфор – твердое кристаллическое вещество с плотностью 1,82 г/см³, плавится при 44,1 °С, кипит при 275 °С. Он светится в темноте, очень ядовит. Под действием солнечного света медленно переходит в красный фосфор. На воздухе белый фосфор самовоспламеняется, поэтому его хранят под водой, так как в воде он нерастворим (но хорошо растворим в сероуглероде, бензоле и эфире).

Красный фосфор имеет плотность 2,2 г/см³, не ядовит, не светится в темноте, воспламеняется при температуре выше 260 °С, не растворяется в сероуглероде, при перегонке конденсируется в белый фосфор.

Черный фосфор образуется при нагревании красного фосфора до температуры 220 °С под давлением 1000...1200 МПа. Это твердое вещество с плотностью 2,7 г/см³, проводящее электрический ток, похожее на графит. Черный фосфор воспламеняется при температуре выше 490 °С; он также постепенно переходит в красный фосфор.

Химические свойства. Фосфор во всех аллотропических модификациях является довольно активным неметаллом. Однако наиболее энергично протекают реакции с белым фосфором, менее активен красный, а затем черный фосфор.

Фосфор легче всего взаимодействует с кислородом и хлором:





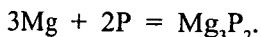
Соединения PCl_3 и PCl_5 являются хлорангидридами фосфористой и фосфорной кислот, при взаимодействии их с водой образуются две кислоты:



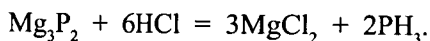
С серой фосфор взаимодействует при нагревании с образованием сульфидов:



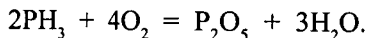
При нагревании фосфор взаимодействует с металлами, образуя фосфи́ды, которые по свойствам напоминают нитриды:



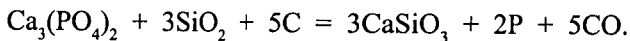
Фосфи́ды взаимодействуют с водой и кислотами, образуя водородное соединение фосфора – *фосфин* PH_3 :



Фосфин – очень ядовитый газ с чесночным запахом; он самовоспламеняется на воздухе:



Получение и применение. В промышленности фосфор получают электротермическим методом. Для этого смесь фосфата кальция с песком восстанавливают коксом при 1200 °C:



Песок добавляют для снижения температуры плавления реакционной смеси. Из реактора пары фосфора поступают в приемник с водяным охлаждением.

Красный фосфор применяется для производства спичек: он входит в состав пасты, которую наносят на спичечную коробку. В состав спичечной головки входят различные горючие вещества в смеси с бертолетовой солью и катализаторами (MnO_2 , Fe_2O_3 и др.). При трении о поверхность, покрытую фосфорной массой, спичка легко воспламеняется.

Белый фосфор используют в зажигательных и дымовых снарядах. Черный фосфор применяется очень редко.

Оксиды фосфора. Фосфор образует несколько оксидов; важнейшими из них являются P_4O_6 и P_4O_{10} , или упрощенно P_2O_3 и P_2O_5 .

Оксид фосфора (III) P_2O_3 – воскообразная кристаллическая масса, плавящаяся при 22,5 °С. Получается при сгорании фосфора (при недостатке кислорода), сильный восстановитель, очень ядовит.

Оксид фосфора (V) P_2O_5 – белый гигроскопический порошок. Получается при горении фосфора в избытке воздуха или кислорода. Применяется как осушитель газов.

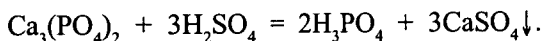
Фосфорные кислоты. P_2O_5 , взаимодействуя с водой, образует *метафосфорную кислоту* HPO_3 ; последняя при кипячении с избытком воды образует *ортофосфорную кислоту* H_3PO_4 , при нагревании которой образуется *дифосфорная (пирофосфорная) кислота* $H_4P_2O_7$:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3; HPO_3 + H_2O = H_3PO_4; 2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Наибольшее практическое значение имеет ортофосфорная (или просто фосфорная) кислота – белое твердое вещество, хорошо растворяющееся в воде. В отличие от азотной кислоты фосфорная кислота не принадлежит к числу сильных кислот ($K_d = 8 \cdot 10^{-3}$) и не является окислителем. Ее соли (фосфаты) используются в качестве удобрений.

В промышленности фосфорную кислоту получают двумя способами: экстракционным и термическим.

По первому способу измельченный фосфат кальция обрабатывают серной кислотой:



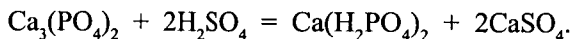
Вместе с кислотой в раствор переходят многие примеси – сульфаты железа, алюминия и др. Такая кислота идет на производство удобрений.

По второму способу сначала получают фосфор (восстановлением природного фосфорита в электропечи), затем фосфор окисляется до оксида P_2O_5 , а последний соединяется с водой. Получается чистая кислота (концентрация до 80 %).

Как трехосновная кислота, H_3PO_4 образует средние соли, например Na_3PO_4 – фосфат натрия, и два ряда кислых солей, например Na_2HPO_4 – гидрофосфат и NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия. Все дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде; из гидрофосфатов и средних солей растворимы только соли щелочных металлов и аммония.

Фосфорные удобрения. Фосфорными удобрениями являются кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты. Наиболее важны из них следующие.

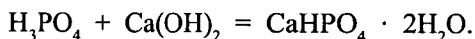
Простой суперфосфат – смесь дигидрофосфата кальция с сульфатом кальция; его получают обработкой серной кислотой природного фосфорита:



Двойной суперфосфат не содержит балласта – CaSO_4 . Для его получения раствором фосфорной кислоты обрабатывают апатит или фосфорит согласно уравнению



Преципитат – концентрированное фосфорное удобрение состава $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мало растворим в воде, но растворим в органических кислотах, поэтому его применяют только на кислых почвах (подзолистых или торфянистых). Получается при нейтрализации фосфорной кислоты раствором гидроксида кальция:



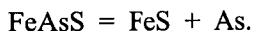
Аммофос – удобрение, содержащее фосфор и азот. Получается при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком; содержит соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

ПОДГРУППА МЫШЬЯКА. Атомы мышьяка, сурьмы и висмута имеют на внешнем электронном уровне такое же число электронов, что и атомы азота и фосфора, однако они отличаются строением предвнешнего электронного уровня, который содержит 18 электронов ($s^2p^6d^{10}$). Этим объясняется значительное различие в свойствах соединений азота и фосфора, с одной стороны, и элементов подгруппы мышьяка, с другой.

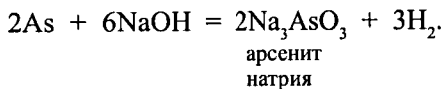
Мышьяк, сурьма и висмут встречаются в природе обычно в виде сернистых соединений. Например: As_2S_3 – аурипигмент, FeAsS – мышьяковистый колчедан, Sb_2S_3 – сурьмяный блеск, Bi_2S_3 – висмутовый блеск.

Мышьяк – темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском; возгоняется, не плавясь, при 633°C ; плотность $5,72 \text{ г/см}^3$. Проводит электрический ток, однако в химическом отношении неметаллические свойства мышьяка выражены гораздо сильнее, чем металлические.

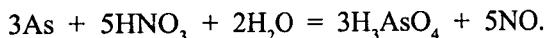
В свободном состоянии мышьяк можно получить прокаливанием мышьяковистого колчедана без доступа воздуха:



При сплавлении мышьяка с сухими щелочами образуются соли мышьяковистой кислоты — *арсениты*:



Азотной кислотой и царской водкой мышьяк окисляется в мышьяковую кислоту H_3AsO_4 :

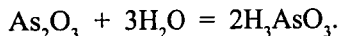


При нагревании мышьяк соединяется с галогенами и серой. Известны также соединения мышьяка с некоторыми металлами, называемые *арсенидами*, например арсенид магния Mg_3As_2 .

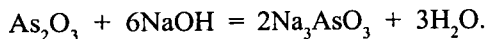
С водородом мышьяк непосредственно не взаимодействует. *Мышьяковистый водород*, или *арсин* AsH_3 , получается при восстановлении мышьяковистых соединений водородом. Это бесцветный, очень ядовитый газ с чесночным запахом.

Мышьяк образует два оксида: As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид и As_2O_5 — мышьяковый ангидрид.

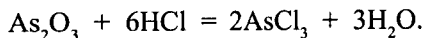
При растворении As_2O_3 в воде образуется гидроксид мышьяка (III) или очень слабая мышьяковистая кислота, которая известна лишь в водном растворе:



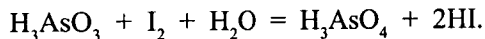
Соли ее получают при взаимодействии оксида As_2O_3 со щелочами, например:



Оксид мышьяка (III) реагирует также и с кислотами, проявляя амфотерный характер:



Соединения мышьяка (III) — сильные восстановители. Так, мышьяковистая кислота H_3AsO_3 легко восстанавливает иод, окисляясь при этом в мышьяковую кислоту H_3AsO_4 :

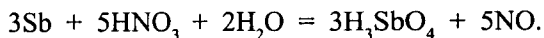


Мышьяковая кислота H_3AsO_4 – кристаллическое, легко растворимое в воде вещество. Это кислота средней силы. В кислотной среде ее соли (*арсенаты*) проявляют свойства окислителей.

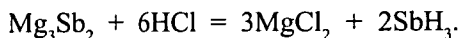
Мышьяк используется в качестве добавки к различным сплавам. Соединения мышьяка используются главным образом в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений.

Мышьяк и все его соединения очень ядовиты.

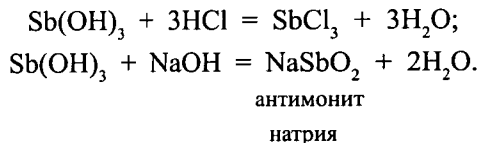
Сурьма – блестящий серебристо-серый металл плотностью $6,7 \text{ г/см}^3$; температура плавления $630,5^\circ\text{C}$. По сравнению с типичными металлами сурьма характеризуется небольшой тепло- и электропроводностью; очень хрупка и легко измельчается в порошок. Металлические свойства в сурьме выражены более резко, чем в мышьяке. На воздухе она не окисляется при обычной температуре; вода и разбавленные кислоты на нее не действуют; хорошо растворяется в концентрированной азотной кислоте:



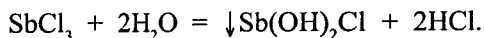
При взаимодействии с активными металлами сурьма образует *антимониды*, в которых она проявляет степень окисления –III. При действии на антимониды разбавленной соляной кислоты получается очень неустойчивое газообразное водородное соединение *стибин* SbH_3 :



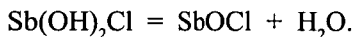
При накаливании на воздухе сурьма сгорает, образуя оксид Sb_2O_3 – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств. Соответствующий ему гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ получается действием щелочи на растворимые соли сурьмы (III). Гидроксид сурьмы (III) обладает амфотерными свойствами:



Соли сурьмы (III) подвергаются гидролизу, образуя не растворимые в воде основные соли:



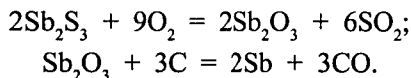
Продукт гидролиза легко отщепляет воду и превращается в другую основную соль, в которой одновалентная группа SbO^+ называется *антимонилом*:



хлорид
антимонила

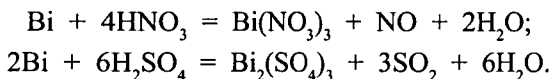
Оксид сурьмы (V), или *сурьмяный ангидрид* Sb_2O_5 , обладает кислотными свойствами; ему соответствуют кислоты: метасурьмяная HSbO_3 , ортосурьмяная H_3SbO_4 и пиросурьмяная $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$. Соли сурьмяной кислоты называются *антимонатами*.

Получение и применение. Сурьму получают накаливанием сернистой руды на воздухе с последующим восстановлением оксида углем:



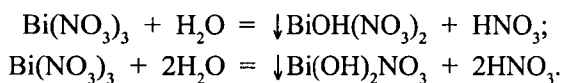
Сурьму вводят в некоторые сплавы для придания им твердости. Сплав, состоящий из сурьмы, свинца и олова, называется *типографским металлом*, или *гарт*ом, и служит для изготовления типографского шрифта. Сурьму применяют как добавку к германию для придания ему определенных полупроводниковых свойств.

Висмут — красновато-белый металл с плотностью 9,8 г/см³; температура плавления 271,3 °С. В отличие от мышьяка и сурьмы, он не хрупок; устойчив при обычной температуре в сухом и влажном воздухе, а также в кислороде. При нагревании на воздухе висмут покрывается оксидной пленкой. Он растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах:

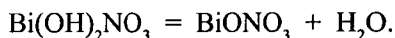


Наиболее устойчивы соединения висмута (III).

Оксид висмута (III) Bi_2O_3 и его гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обладают основными свойствами. Соли висмута как соли слабого основания в водной среде подвергаются гидролизу — образуется смесь не растворимых в воде основных солей:

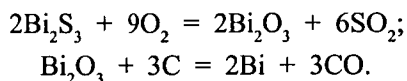


При нагревании отщепляется вода и образуется нитрат *висмута* BiONO_3 :



Действием очень сильных окислителей на соединения висмута (III) можно получить соединения висмута (V), которые представляют собой очень сильные окислители, например *висмутат* калия KBiO_3 – соль не выделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты.

Получение и применение. Один из методов получения висмута заключается в обжиге сульфидных руд с последующим восстановлением оксида:



Чистый висмут используют главным образом в энергетических ядерных реакторах в качестве теплоносителя. Висмут применяется в качестве составной части различных сплавов, в частности легкоплавких сплавов, служащих предохранителями в противопожарных устройствах.

10.6. Подгруппа углерода

К главной подгруппе IV группы относятся углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по четыре электрона (s^2p^2), из них два неспаренных электрона. Имея на внешнем уровне свободные p -орбитали, атомы этих элементов при возбуждении могут приобретать четыре неспаренных электрона за счет распаривания электронов s -подуровня. Для углерода и кремния наиболее характерны степени окисления +IV и –IV; для германия +IV, а для свинца +II. С ростом порядкового номера увеличивается атомный радиус и уменьшается энергия ионизации атома (табл. 10.6), т. е. неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются: углерод и кремний – неметаллы, германий причисляют и к металлам, и к неметаллам, олово и свинец – металлы.

Таблица 10.6. Некоторые свойства элементов подгруппы углерода

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Валентные электроны	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Энергия ионизации атома, Э \rightarrow Э ⁺ , эВ	11,3	8,2	7,9	7,3	7,4
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Температура плавления, °С	37 500	14 200	936	231,9	327,4
Температура кипения, °С	—	3300	2850	2620	1745
Плотность, г/см ³	Алмаз 3,52 Графит 2,26	2,33	5,32	Белое 7,29 Серое 5,85	11,34

УГЛЕРОД. В природе углерод встречается в свободном состоянии в виде алмаза, графита и карбина; в соединениях – в виде каменного угля и нефти, содержится в известняке, мраморе и доломите. Он входит в состав диоксида углерода, находящегося в воздухе и природных водах.

Алмаз – бесцветное кристаллическое вещество, самое твердое из всех природных веществ; на этом основано применение алмаза для резки стекла и в инструментах для бурения горных пород. Шлифованные алмазы называются *бриллиантами*. Алмаз плохо проводит теплоту и практически не проводит электрический ток.

Большая твердость алмаза обусловлена особой структурой кристаллов. Каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза соединен ковалентной связью с четырьмя другими атомами углерода, находящимися на равных от него расстояниях и расположенными в углах правильного тетраэдра (рис. 10.3).

Графит – темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском; проводит электрический ток; весьма тугоплавок ($T_{пл} = 3500$ °С), поэтому его применяют для изготовления электродов и огнеупорных тиглей. Графит очень мягок: при проведении куском графита по листу бумаги на ней остается темный след, поэтому его используют для изготовления карандашей.

Резкое отличие графита от алмаза по твердости объясняется тем, что в графите атомы углерода находятся в углах правильных шестиугольников, расположенных в параллельных плоскостях (рис. 10.4). Расстояние между двумя плоскостями значительно больше, чем между соседними атомами, находящимися в

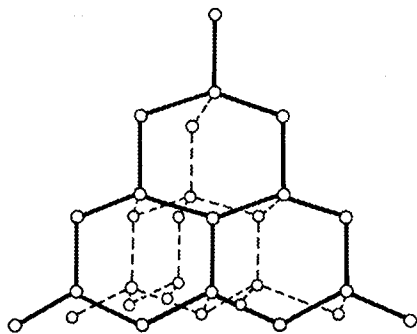


Рис. 10.3. Кристаллическая решетка алмаза

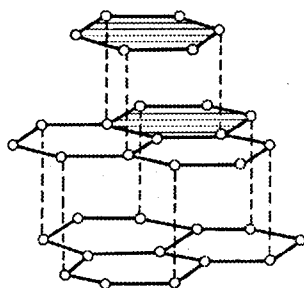
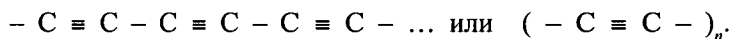


Рис. 10.4. Кристаллическая решетка графита

углах шестиугольника, поэтому связь между плоскостями менее прочна, чем между атомами, лежащими в одной плоскости. Поэтому графит расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочны; чешуйки легко прилипают к бумаге.

Карбин – мелкокристаллический порошок черного цвета. Кристаллы карбина состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями:



По твердости карбин превосходит графит, но значительно уступает алмазу. Обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании до 2800 °С без доступа воздуха превращается в графит*.

Уголь – тонкоизмельченный графит, образующийся при термическом разложении углеродистых соединений. Наиболее важными сортами угля являются кокс, древесный уголь и сажа.

Кокс получается при нагревании каменного угля без доступа воздуха. Применяется при выплавке чугуна в доменных печах.

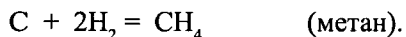
Древесный уголь получается при обугливание древесины (нагревании без доступа или при незначительном доступе воздуха). Применяется в металлургической промышленности, в

* Из аллотропных модификаций углерода наиболее устойчивой при обычных условиях является графит, поэтому в качестве стандартного состояния углерода принимается графит.

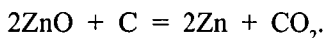
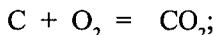
кузнечных горнах, для получения черного пороха, поглощения газов, а также в быту.

Сажа получается из углеводородов (природного газа, ацетилена, скипидара и др.) путем сжигания их при ограниченном доступе воздуха (или путем термического разложения в отсутствие воздуха). Применяется как наполнитель в производстве резины, а также для изготовления черных красок (типографская краска, тушь) и сапожной ваксы.

Химические свойства углерода. При обычных условиях углерод инертен, но при высокой температуре становится активным и взаимодействует с некоторыми металлами и неметаллами, проявляя при этом окислительные свойства:



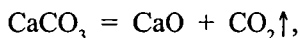
Однако для угля более характерны реакции, в которых он проявляет восстановительные свойства. Это происходит при полном сгорании углерода, а также при восстановлении железа, меди, цинка, свинца и других металлов из их оксидов:



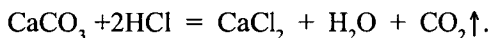
Очень важное химическое свойство углерода – способность его атомов образовывать прочные связи между собой (углеродные цепи), на чем основано образование многочисленных органических соединений.

Оксиды углерода. Известны два оксида углерода: CO_2 – диоксид углерода (углекислый газ) и монооксид углерода CO .

Диоксид углерода образуется при сжигании топлива, при гниении растительных и животных остатков, при дыхании; выделяется из многих минеральных источников. В промышленности его получают обжигом известняка:

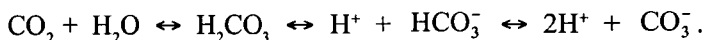


а в лабораторных условиях – действием соляной кислоты на мрамор:



CO₂ – бесцветный газ, сжижающийся при комнатной температуре под давлением 6 МПа. При испарении жидкого диоксида углерода происходит сильное охлаждение, и часть газа переходит в снегообразную массу, которую применяют в прессованном виде как хладагент под названием *сухой лед*.

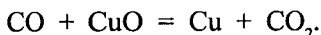
При комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется примерно 1 объем CO₂, при этом образуется очень слабая двухосновная угольная кислота:



Равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ, т. е. очень мало растворенного CO₂ превращается в кислоту.

Оксид углерода (II) CO – бесцветный газ, без запаха, чрезвычайно ядовитый; в количествах, опасных для жизни, он содержится в выхлопных газах автомобиля.

При высоких температурах оксид углерода (II) – сильный восстановитель, используемый в металлургии для восстановления металлов из их оксидов, например:



На воздухе оксид углерода (II) горит с выделением большого количества теплоты:



Поэтому он входит в состав некоторых видов газообразного топлива – генераторного и водяного газов.

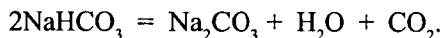
В промышленности оксид углерода (II) получают пропусканием углекислого газа над раскаленным углем, а в лабораторных условиях – действием концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту при нагревании (серная кислота отнимает воду):



Соли угольной кислоты. *Карбонат натрия* Na₂CO₃ (сода, углекислая сода) – белый порошок, хорошо растворимый в воде. Из водных растворов кристаллизуется в виде кристаллогидратов, называемых *кристаллической содой*: Na₂CO₃ · 10H₂O, Na₂CO₃ · 7H₂O и Na₂CO₃ · H₂O. При прокаливании кристаллической соды образуется безводная, или *кальцинированная сода* Na₂CO₃ (от слова

кальцинация – прокаливание). Сода применяется в производстве стекла, мыла, бумаги, в качестве моющего средства.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (питьевая сода, двууглекислая сода) – белый порошок, растворимый в воде. При нагревании (до $100\text{ }^\circ\text{C}$) легко разлагается:



Питьевая сода применяется в медицине (внутрь при изжоге), для производства искусственных минеральных вод и снаряжения огнетушителей, в кондитерской и хлебопекарной промышленности.

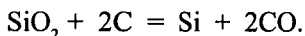
Карбонат калия K_2CO_3 (поташ) – белый порошок, хорошо растворимый в воде. Содержится в золе растений. Применяется в производстве мыла, при изготовлении тугоплавкого стекла, в фотографии.

Карбонат кальция CaCO_3 встречается в природе в виде мела, мрамора и известняка, которые применяются в строительном деле. Из известняка получают известь и оксид углерода (IV).

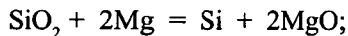
КРЕМНИЙ. Кремний после кислорода – самый распространенный элемент на Земле: на его долю приходится 27,6 % от массы земной коры. Он встречается в природе в виде оксида кремния (IV) SiO_2 (*кремнезема*) и солей кремниевых кислот – *силикатов*; они образуют оболочку земной коры.

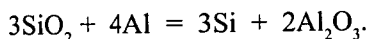
Кристаллический кремний – вещество темно-серого цвета со стальным блеском. Структура кремния аналогична структуре алмаза, однако ковалентная связь между атомами кремния значительно слабее, чем между атомами углерода в алмазе, причем уже при обычных условиях часть ковалентных связей разрушается. Поэтому в кремнии имеются свободные электроны, которые обуславливают небольшую электрическую проводимость. При освещении и нагревании число разрушаемых связей увеличивается, а значит, увеличивается число свободных электронов и возрастает электрическая проводимость, что обуславливает полупроводниковые свойства кремния.

Получение и применение. В промышленности кремний получают восстановлением кремнезёма SiO_2 коксом в электрических печах:

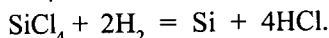
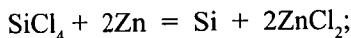


В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



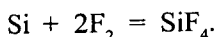


Наиболее чистый кремний получают восстановлением газообразного тетрахлорида кремния парами цинка или водородом:

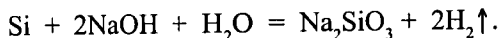


Кремний применяется в металлургии для получения специальных сталей и многих сплавов. Богатые кремнием сплавы железа используются в технике в качестве кислотоупорного материала. Кремний используется в качестве полупроводника: из него изготовляют так называемые солнечные батареи, превращающие световую энергию в электрическую (питание радиоустановок космических кораблей).

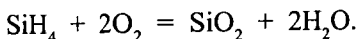
Химические свойства. При обычных условиях кремний довольно инертен; непосредственно он взаимодействует только с фтором, образуя газообразный тетрафторид:



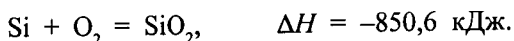
Кислоты (кроме смеси плавиковой HF и азотной HNO_3) на кремний не действуют. Однако он растворяется в щелочах, образуя соли метакремниевой кислоты H_2SiO_3 – *силикаты*:



При нагревании кремний непосредственно соединяется с некоторыми неметаллами (например, с хлором, серой, кислородом) и с многими металлами. Соединения кремния с металлами называют *силицидами*, например Mg_2Si – силицид магния; при действии на него разбавленной соляной кислоты образуется смесь газообразных кремневодородов, или *силанов*: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} . Силаны очень ядовиты; это сильные восстановители, на воздухе самовоспламеняются:



Наиболее устойчивое соединение кремния – диоксид SiO_2 , который образуется при сгорании кремния на воздухе:



Диоксид кремния, или *кремнезём*, встречается в природе главным образом в виде минерала кварца; обыкновенный песок представ-

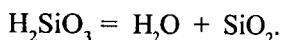
ляет собой мелкие зерна кварца. Чистый песок — белого цвета; очень часто он содержит примеси соединений железа, окрашивающие песок в желтый цвет.

При накаливании смеси песка с углем в электрической печи образуется *карбид кремния* SiC , называемый *карборундом*:



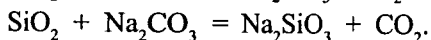
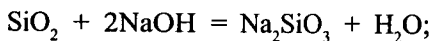
Карборунд по твердости приближается к алмазу, поэтому применяется для изготовления шлифовальных кругов и точильных камней. Хорошо проводит электрический ток, благодаря чему используется при изготовлении элементов сопротивления для электропечей.

Диоксид кремния — ангидрид слабых кремниевых кислот, состав которых выражается общей формулой $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m и n — целые числа; при $m > 1$ кислота называется *поликремниевой*. Однако обычно кремниевую кислоту изображают формулой H_2SiO_3 . При нагревании, по аналогии с угольной кислотой, она легко распадается:

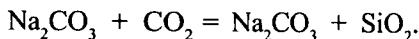


Все кремниевые кислоты слабее угольной.

Соли кремниевой кислоты (силикаты). Из солей кремниевой кислоты в воде растворимы только силикаты натрия и калия, которые называются *растворимым стеклом*, а их водные растворы — *жидким стеклом*. Они получают путем сплавления кремнезёма с щелочью или карбонатом:

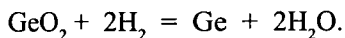


Жидкое стекло применяется для изготовления огнеупорных замазок, кислотоупорного цемента и бетона, для пропитки дерева и тканей в целях придания им огнестойкости, а также для укрепления грунтов при строительных работах. Жидкое стекло твердеет на воздухе вследствие высыхания и выделения кремнезёма под действием диоксида углерода:

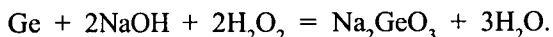


Обыкновенное стекло состоит из силикатов натрия и кальция, сплавленных с кремнезёмом. Его состав приближенно выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

ГЕРМАНИЙ. Относится к числу рассеянных элементов; общее содержание его в земной коре составляет около 0,0007 %. Германий встречается в природе в редких минералах, например *германите*, он находится также в цинковых рудах. Другим источником его получения является зола от сжигания каменного угля: находящийся в золе германий переводят в диоксид GeO_2 , который восстанавливают водородом:



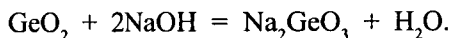
Германий – серебристо-белый хрупкий металл, плавящийся при 958 °С; плотность 5,36 г/см³; на воздухе устойчив; с кислородом взаимодействует только при температуре выше 700 °С, образуя диоксид GeO_2 . Германий медленно растворяется в щелочах в присутствии окислителей, при этом образуются соли германиевой кислоты – *германаты*, например:



Германий не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах; азотная кислота и концентрированная серная кислота окисляют его до диоксида:



GeO_2 – амфотерный оксид с преобладающими кислотными свойствами; со щелочами образует соли германиевой кислоты, например:



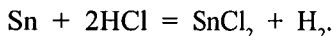
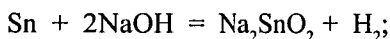
Германий обладает полупроводниковыми свойствами, поэтому применяется главным образом в качестве полупроводника в электро- и радиотехнике. Диоксид германия GeO_2 применяется в производстве оптических стекол.

ОЛОВО. Содержание олова в земной коре составляет 0,04 %. Основным оловосодержащим минералом является *касситерит* (оловянный камень) SnO_2 .

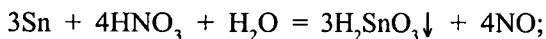
Олово – серебристо-белый металл, очень мягкий, может находиться в двух аллотропных модификациях: *белое* и *серое* олово. Белое олово плавится при 231,85 °С и кипит при 2270 °С. Оно устойчиво при температуре выше 14 °С. При более низкой темпе-

ратуре наблюдается переход белого олова в серое, металл при этом рассыпается в серый порошок (это явление получило название «оловянной чумы»).

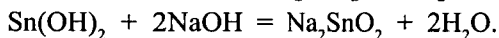
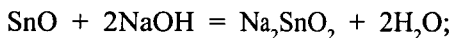
Химические свойства. Олово обладает высокой противокоррозионной стойкостью: в обычных условиях на воздухе не окисляется (покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления кислородом воздуха); не реагирует с водой и очень медленно растворяется в разбавленных кислотах. В растворах щелочей и в концентрированной соляной кислоте олово растворяется, окисляясь до степени окисления +II:



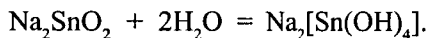
Концентрированная азотная кислота окисляет олово до β-оловянной кислоты, а при взаимодействии олова с горячей концентрированной серной кислотой образуется сульфат олова (IV):



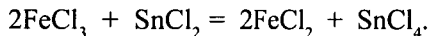
Олово образует два оксида: черный оксид SnO и белый диоксид SnO_2 . Оксид олова (II) и его гидроксид относятся к амфотерным соединениям; при растворении их в щелочах образуются соли – *станниты*:



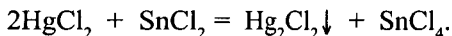
В растворах станниты существуют в гидратированной форме, образуя *гидроксостанниты*:



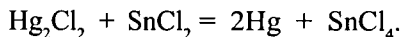
Производные олова (II) – восстановители. Так, хлорид железа (III) FeCl_3 восстанавливается хлоридом олова (II) в хлорид железа (II):



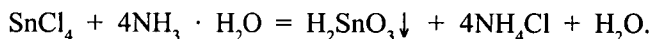
При действии хлорида олова (II) на раствор хлорида ртути (II) (сулемы) HgCl_2 образуется белый осадок хлорида ртути (I) (каломели) Hg_2Cl_2 :



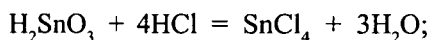
При избытке SnCl_2 получается металлическая ртуть:



Диоксид олова SnO_2 также имеет амфотерный характер, но с преобладанием кислотных свойств. Ему соответствует гидроксид — оловянная кислота H_2SnO_3 , которая известна в двух модификациях: α -оловянная кислота и β -оловянная кислота*. α -оловянную кислоту можно получить действием водного раствора аммиака на раствор хлорида олова (IV):

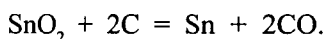


α -оловянная кислота реагирует как с кислотами, так и со щелочами; в последнем случае образуются *гидроксостаннаты*:



β -оловянная кислота получается в виде белого порошка при действии концентрированной азотной кислоты на олово (уравнение реакции приведено выше). В отличие от α -оловянной кислоты она не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах, но при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно превращается в β -оловянную кислоту.

Получение и применение. Олово получают восстановлением его коксом из диоксида:



Олово как легкоплавкий металл образуется в жидком состоянии, а все примеси (шлак) — в твердом.

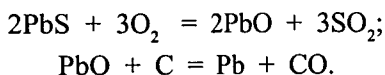
Олово применяют для покрытия железа с целью предохранения его от коррозии; получается *белая жесть*, которая используется для изготовления различной тары. Процесс покрытия железа оловом называется *лужением*. Большая часть олова расходуется на производство так называемых антифрикционных сплавов (*бabbитов*), т. е. сплавов, из которых изготавливают подшипники. Кроме того, олово входит в состав припоя, типографского сплава, оловянных бронз и других легкоплавких сплавов.

* Оловянная кислота имеет переменный состав: $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, поэтому формула H_2SnO_3 является лишь простейшей из возможных.

Из солей олова практическое значение имеют хлорид олова (IV) и дисульфид олова SnS_2 . Тетрахлорид олова SnCl_4 – жидкость, кипящая при 114°C , сильно дымящая на воздухе; применяется в качестве протравы при крашении тканей. SnS_2 – твердое, не растворимое в воде вещество, золотисто-желтого цвета; под названием «сусальное золото» используется для «золочения» деревянных, гипсовых и других изделий.

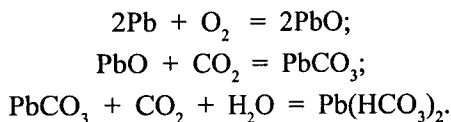
СВИНЕЦ. Содержание свинца в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3} \%$. Наиболее важной рудой свинца является сульфид – *свинцовый блеск* PbS .

В промышленности свинец получают обжигом руды и восстановлением образующегося оксида углем:



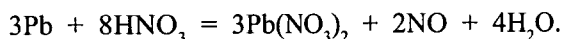
Свинец – мягкий, тяжелый металл; очень пластичен, плохо проводит теплоту и электрический ток, но при очень низкой температуре обладает высокой проводимостью.

Химические свойства. При обычной температуре в сухом воздухе свинец покрывается пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления, но во влажном воздухе в присутствии углекислого газа корродирует, образуя растворимый в воде гидрокарбонат:



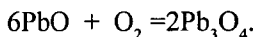
Соляная и разбавленная серная кислоты практически не действуют на свинец, так как он покрывается слоем труднорастворимой соли (PbCl_2 и PbSO_4). Концентрированная серная кислота ($> 80 \%$) растворяет свинец с образованием гидросульфата свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

В присутствии кислорода свинец растворяется в органических кислотах, особенно в уксусной, а также в щелочах; лучший растворитель свинца – разбавленная азотная кислота:

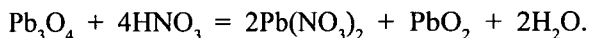


Оксиды свинца. Свинец образует ряд оксидов, из которых важнейшими являются: глёт PbO , сурик Pb_3O_4 и диоксид PbO_2 .

Сурик – порошок красного цвета; получается при прокаливании оксида свинца (II) на воздухе:



Сурик является смешанным оксидом свинца, его можно рассматривать как соединение оксидов свинца (II) и (IV): $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. При нагревании сурика с разбавленной азотной кислотой образуется темно-бурый диоксид свинца PbO_2 :

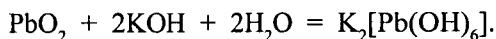


PbO и PbO_2 амфотерны, причем у PbO_2 преобладают кислотные свойства.

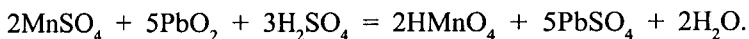
При действии щелочи на раствор соли свинца (II) выпадает осадок амфотерного гидроксида, растворяющегося в избытке щелочи с образованием *плюмбита*:



При растворении диоксида свинца в растворе щелочи образуются соли свинцовой кислоты – *плюмбаты*:



Диоксид свинца обладает очень сильными окислительными свойствами, особенно в кислотной среде. Он может окислять даже соединения марганца (II) до перманганата:



Применение. Металлический свинец используется для изготовления сернокислотных аккумуляторов, экранирования (изоляции) электрических кабелей, защиты от радиоактивных и рентгеновских лучей, изготовления анодов, использующихся при электролитическом выделении металлов из сернокислотного электролита, и для футеровки (обкладки) аппаратов, в которых проводятся реакции в сернокислотном растворе. Кроме того, свинец используют для получения антифрикционных, типографских и других легкоплавких сплавов.

Из солей свинца практическое значение имеют главным образом следующие соли. Основной карбонат $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ – вещество белого цвета; используют как краску под названием *свинцовые белила*. Ацетат свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, называемый *«свинцовым*

сахаром», применяют при крашении тканей. В качестве краски под названием «хромовая желтая» применяют хромат свинца PbCrO_4 . Краски, состоящие из свинцовых солей, темнеют в жилых помещениях: соединения свинца взаимодействуют с сероводородом и образуется сульфид свинца PbS черного цвета.

Оксиды свинца также находят широкое применение: PbO применяется в производстве стекла и для приготовления олифы; на основе сурика Pb_3O_4 изготовляют краску для защиты металлов от коррозии; диоксид свинца PbO_2 применяют в качестве окислителя в химической промышленности.

Свинец и все его соединения ядовиты.

Задания к главе 10

10.1. Образец газообразного галогена с массой 142 г при 304 кПа и 276 °С занимает объем 30 л. Определите, что это за галоген.

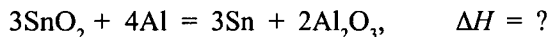
Решение. Воспользовавшись уравнением Клапейрона–Менделеева, рассчитаем молярную массу данного галогена:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда } M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,142 \cdot 8,314 \cdot 549}{304 \cdot 0,03} = 71 \text{ г/моль.}$$

Сопоставив значения молекулярных масс галогенов, приходим к выводу, что это хлор.

10.2. Определите, чему равна энтальпия реакции получения олова алюминиотермическим восстановлением оксида SnO_2 , если значения энтальпии образования SnO_2 и Al_2O_3 составляют соответственно -581 и -1675 кДж/моль.

Решение. Составим термохимическое уравнение реакции:



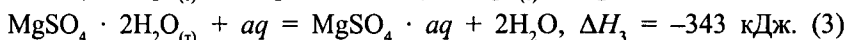
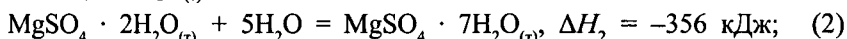
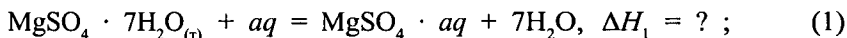
В соответствии с законом Гесса имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакции}} &= 2 \cdot \Delta H_{\text{обр Al}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta H_{\text{обр SnO}_2} = \\ &= 2 \cdot (-1675) - 3 \cdot (-581) = -1607 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

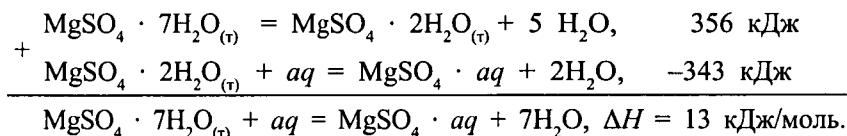
10.3. Энтальпия реакции присоединения 5 молей воды к $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ с образованием $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ составляет -356 кДж. Энтальпия растворения в воде кристаллогидрата

$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ равна -343 кДж/моль. Рассчитайте энтальпию растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$.

Решение. Составим соответствующие термохимические уравнения:



Для получения интересующего нас уравнения (1) необходимо из уравнения (3) вычесть уравнение (2) или, что то же, «перевернуть» уравнение (2) и сложить его с уравнением (3):



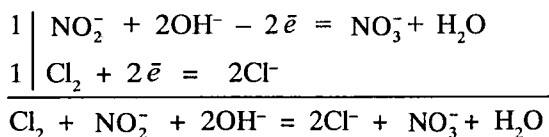
10.4. Определите исходную концентрацию озона O_3 , участвующего в процессе $2\text{O}_3 \leftrightarrow 3\text{O}_2$, если равновесные концентрации реагентов составляют: $[\text{O}_3] = 2$, $[\text{O}_2] = 6$ моль/л.

Решение. Исходная концентрация озона O_3 является суммой двух слагаемых: той части озона, которая израсходовалась в результате реакции, и той, которая осталась к моменту наступления химического равновесия (она дана в условии задачи).

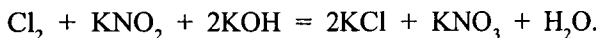
Для нахождения той части озона, которая превратилась в результате реакции в кислород, воспользуемся уравнением этой реакции. Из уравнения реакции следует, что для образования трех молей O_2 расходуется два моля O_3 , следовательно, на образование шести молей O_2 (по условию задачи) было израсходовано четыре моля O_3 . Таким образом, исходная концентрация озона равна: $4 + 2 = 6$ моль.

10.5. Составьте уравнение реакции хлора со щелочным раствором нитрита калия KNO_2 . В ответе укажите сумму коэффициентов этого уравнения.

Решение. Выступающие в роли окислителя молекулы хлора Cl_2 восстанавливаются в хлорид-ионы Cl^- , а нитрит-ионы NO_2^- окисляются до нитрат-ионов NO_3^- . Поскольку реакция протекает в щелочной среде, то для уравнивания кислорода используются гидроксид-ионы OH^- :



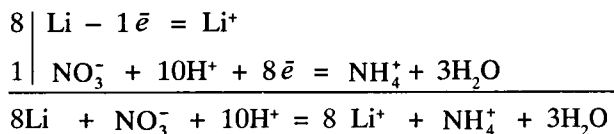
или



Таким образом, сумма стехиометрических коэффициентов равна восьми.

10.6. Воспользовавшись методом полуреакций, составьте уравнение реакции взаимодействия лития с азотной кислотой, которая в этом случае восстанавливается до иона аммония NH_4^+ . В ответе приведите коэффициент при H_2O .

Решение. В результате данной реакции атом лития окисляется до катиона Li^+ . Поскольку реакция протекает в кислотной среде, то при составлении полуреакции восстановления аниона NO_3^- до катиона NH_4^+ воспользуемся ионами водорода H^+ :



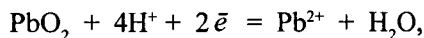
или



Таким образом, в результате данной реакции образуется три моля H_2O .

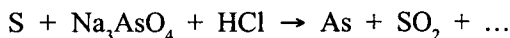
10.7. Рассчитайте, чему равен окислительный эквивалент диоксида свинца PbO_2 , когда он восстанавливается до иона Pb^{2+} .

Решение. Число электронов, присоединяемых одной молекулой окислителя, определяется в данном случае зарядом образовавшегося иона, что подтверждается соответствующей полуреакцией:

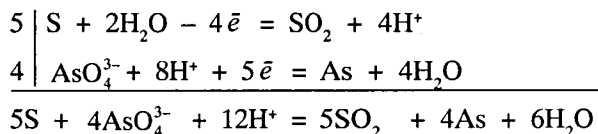


поэтому окислительный эквивалент PbO_2 равен $\frac{1}{2}$ моля PbO_2 , т. е. $239,2/2 = 119,6 \approx 120$.

10.8. Вычислите ЭДС (см. гл. 11) приведенной ниже реакции в стандартных условиях с точностью до 0,01В:



Решение. В данной реакции сера окисляется (так как ее степень окисления изменяется от нуля до + IV), а мышьяк восстанавливается (его степень окисления изменяется от + V до нуля). Поскольку реакция протекает в кислотной среде, то при составлении полуреакций используются ионы водорода H^+ :



или

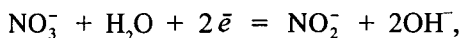


ЭДС окислительно-восстановительной реакции равна разности между электродными потенциалами окислителя и восстановителя: $E = \varphi_{ок} - \varphi_{восст}$.

Используя табличные значения стандартных электродных потенциалов φ^0 , получим

$$E^0 = \varphi_{AsO_4^{3-} + 8H^+ / (As + 4H_2O)}^0 - \varphi_{SO_2 + 4H^+ / (S + 2H_2O)}^0 = 0,65 - 0,45 = 0,20 \text{ В.}$$

10.9. Вычислите электродный потенциал системы



если $pH = 10$, а равновесные концентрации реагентов составляют:

$$[NO_3^-] = 10^{-3}, \quad [NO_2^-] = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Решение. Уравнение Нернста для данной системы имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi_{NO_3^- + H_2O / (NO_2^- + 2OH^-)}^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[NO_3^-][H_2O]}{[NO_2^-][OH^-]^2}.$$

Поскольку концентрация молекул воды $[H_2O]$ – величина практически постоянная, то ее значение включается в величину φ^0 . Учитывая, что $pH = 10$, т. е. $[H^+] = 10^{-10}$, из ионного произведения воды находим, что

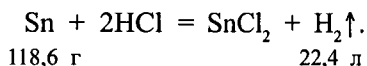
$$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}.$$

Таким образом, окончательно имеем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-][\text{OH}^-]^2} = 0,01 + 0,03 \lg 10^{-7} = 0,22 \text{ В.}$$

10.10. В результате обработки соляной кислотой 9 г пружинной бронзы (сплав Cu – Sn) выделилось 119 мл газа (н. у.). Каково содержание олова в сплаве?

Решение. В соляной кислоте растворяется только олово (медь стоит в ряду напряжений после водорода и, следовательно, не взаимодействует с соляной кислотой):



Для нахождения массы растворившегося олова воспользуемся пропорцией:

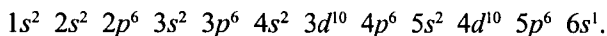
$$\begin{array}{ccccccc} \text{при растворении} & 118,6 \text{ г Sn} & \text{выделяется} & 22,4 \text{ л H}_2; \\ - \text{ " } - & - \text{ " } - & x & - \text{ " } - & - \text{ " } - & 0,119 \text{ л H}_2, \end{array}$$

откуда $x = (118,6 \cdot 0,119)/22,4 = 0,63 \text{ г.}$

Таким образом, в данном сплаве содержится $(0,63 \cdot 100)/9 = 7 \%$ Sn.

10.11. Значения квантовых чисел последнего электрона в невозбужденном атоме некоторого металла составляют: $n = 6$, $l = 0$, $m = 0$, $s = 1/2$. Определите, что это за металл, и приведите в ответе общее число электронов в его атоме.

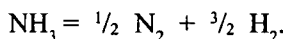
Решение. Данный элемент находится в 6-м периоде (так как главное квантовое число $n = 6$). Это s -элемент (так как побочное квантовое число $l = 0$); на внешнем электронном уровне атома этого элемента находится один электрон (так как спиновое квантовое число s имеет единственное значение $1/2$), который располагается в единственной квантовой ячейке (так как магнитное квантовое число m , определяющее число квантовых ячеек, имеет единственное значение). Таким образом, электронная структура внешнего электронного уровня данного элемента такова: $6s^1$. Учитывая, что в 4-м и 5-м периодах, кроме s - и p -элементов, имеются еще $3d$ - и $4d$ -элементы, полная электронная формула данного элемента такова:



Таким образом, порядковый номер этого элемента 55; это цезий Cs.

10.12. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 7. Рассчитайте, сколько литров водорода (н. у.) образуется при термическом разложении 1 моля водородного соединения этого элемента.

Решение. Порядковый номер элемента определяет заряд ядра (число протонов) и общее число электронов в атоме элемента. Таким образом, электронная формула данного элемента такова: $1s^2 2s^2 2p^3$; это – азот. Водородным соединением азота является аммиак NH_3 . При термическом разложении 1 моля NH_3 образуется $3/2$ моля H_2 , т. е. 33,6 л H_2 при н. у.:



10.13. Определите сумму значений главного и орбитального квантовых чисел последнего электрона внешнего уровня атома элемента, обладающего максимальной электроотрицательностью в подгруппе VIA.

Решение. Электроотрицательность элементов в группе сверху вниз уменьшается, поэтому максимальной электроотрицательностью в подгруппе VIA обладает кислород, возглавляющий эту подгруппу. Последний электрон атома кислорода находится на p -подуровне внешнего уровня ($\dots 2s^2 2p^4$) и характеризуется следующими значениями квантовых чисел: $n = 2$, $l = 1$. Таким образом, сумма значений квантовых чисел $n + l$ равна 3.

10.14. Образец газообразного неметалла с массой 168 г при 760 кПа и 78 °С занимает объем 23 л. Определите, что это за неметалл.

(Ответ: азот)

10.15. Определите, чему равна энтальпия реакции получения висмута карботермическим восстановлением оксида Bi_2O_3 , если значения энтальпии образования Bi_2O_3 и CO составляют соответственно -575 и -110 кДж/моль.

(Ответ: 245 кДж)

10.16. Вычислите энтальпию реакции присоединения 10 молей воды к безводному сульфату натрия, если энтальпия растворения кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(т)}$ равна 78 кДж/моль, а энтальпия растворения безводной соли -2 кДж/моль.

(Ответ: -80 кДж)

10.17. Вычислите энтальпию реакции присоединения 3 молей воды к $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$, если энтальпия растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ равна -21 кДж/моль, а энтальпия растворения $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ равна 13 кДж/моль.

(Ответ: -34 кДж)

10.18. Определите исходную концентрацию иодоводорода HI , участвующего в процессе $2\text{HI}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})}$, если равновесные концентрации реагентов составляют:

$$[\text{HI}] = 2,5; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1,25 \text{ моль/л.}$$

(Ответ: 5)

10.19. Определите исходную концентрацию кислорода O_2 , участвующего в процессе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если равновесные концентрации реагентов составляют: $[\text{O}_2] = 2,5$; $[\text{SO}_3] = 3$ моль/л.

(Ответ: 4)

10.20. Составьте уравнение реакции хлора с щелочным раствором сульфита калия K_2SO_3 . В ответе укажите сумму коэффициентов этого уравнения.

(Ответ: 8)

10.21. Составьте уравнение реакции хлора со щелочным раствором метаарсенита натрия NaAsO_2 . В ответе укажите сумму коэффициентов этого уравнения.

(Ответ: 11)

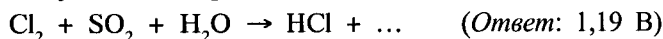
10.22. Воспользовавшись методом полуреакций, составьте уравнение реакции взаимодействия магния с азотной кислотой, которая в этом случае восстанавливается до оксида азота (I). В ответе приведите коэффициент при H_2O .

(Ответ: 5)

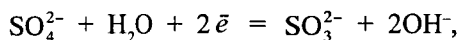
10.23. Рассчитайте, чему равен окислительный эквивалент висмутата калия KBiO_3 , когда он восстанавливается до иона Bi^{3+} .

(Ответ: 148)

10.24. Вычислите ЭДС приведенных ниже реакций в стандартных условиях с точностью до 0,01 В:



10.25. Вычислите электродный потенциал системы



если $\text{pH} = 12$, а равновесные концентрации реагентов составляют:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}; [\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

(Ответ: $-0,78 \text{ В}$)

10.26. В результате обработки соляной кислотой 7 г оловянно-припоя (сплав Pb-Sn) выделилось 806 мл газа (н. у.). Каково содержание свинца в сплаве?

(Ответ: 39 %)

10.27. В результате обработки соляной кислотой 1 г силумина (сплав Al-Si) выделилось 1095 мл газа (н. у.). Каково содержание кремния в сплаве?

(Ответ: 12 %)

10.28. Составьте электронную формулу атома кремния и укажите сумму значений орбитального квантового числа для всех электронов внешнего уровня.

(Ответ: 2)

10.29. Определите сумму значений главного и орбитального квантовых чисел последнего электрона внешнего уровня атома элемента, обладающего минимальной электроотрицательностью в подгруппе IVA.

(Ответ: 7)

10.30. Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 14. Рассчитайте, сколько литров водорода (н. у.) образуется при термическом разложении 1 моля водородного соединения этого элемента.

(Ответ: 44,8 л)

ГЛАВА 11

НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Между химическими и электрическими явлениями существует очень тесная связь, ибо большинство изучаемых химией явлений имеет электрическую природу. К числу таких явлений относятся, например, образование водородных связей, процессы гидратации, ионизации, ассоциации, комплексообразования и, наконец, окислительно-восстановительные реакции.

Однако все эти процессы нельзя отнести к числу электрохимических, поскольку они не сопровождаются взаимным превращением электрической и химической энергии. Например, если окислительно-восстановительное взаимодействие осуществляется в одном растворе, то система не производит электрической работы, так как суммарный ток, обусловленный передачей электронов от восстановителя к окислителю, равен нулю (это связано с беспорядочным перемещением электронов и ионов). Если же катодный и анодный процессы пространственно разделить (как это сделано в гальваническом элементе), то при замыкании внешней цепи происходит *направленное* перемещение электронов от анода к катоду (т. е. электрический ток), а в растворе осуществляется направленное движение ионов от катода к аноду.

Таким образом, к электрохимическим относятся только такие окислительно-восстановительные реакции, которые вызывают электрический ток или же сами происходят под действием электрического тока. Первый тип реакций осуществляется в гальванических элементах (в которых энергия химической реакции превращается в электрическую энергию), второй тип – в электролизерах (в которых электрическая энергия превращается в химическую).

11.1. Стандартные электродные потенциалы металлов

В 1865 г. (т. е. за 4 года до открытия Д.И. Менделеевым периодического закона) металлы уже были классифицированы по их

активности. Это сделал известный русский ученый Н.Н. Бекетов, который изучал действие различных металлов на разбавленные кислоты и воду и заметил, что наиболее активно ведут себя щелочные металлы. Некоторые же металлы, такие, как Cu, Hg, Ag, Au, вообще не вытесняли водород из растворов кислот, даже наоборот – водород сам был способен вытеснять металлы из солей ртути и серебра.

Итогом трудов Н.Н. Бекетова явился так называемый *вытеснительный ряд металлов*:

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au.

Все металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот.

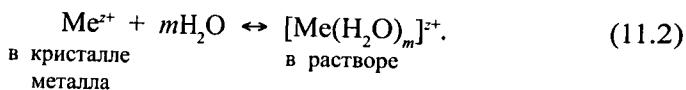
Современное название этого ряда – «Электрохимический ряд напряжений», так как положение каждого металла в этом ряду определяется величиной так называемого *электродного потенциала*.

Что же такое электродный потенциал?* Как он возникает?

Согласно современным представлениям, в узлах кристаллических решеток металлов находятся атомы и ионы, причем нейтральных атомов очень мало, подавляющее число частиц находится в виде ионов. Электроны, подчиняясь законам квантовой теории, движутся в поле положительных зарядов, создавая своеобразный «электронный газ». Таким образом, в металле существует подвижное равновесие, которое можно выразить уравнением

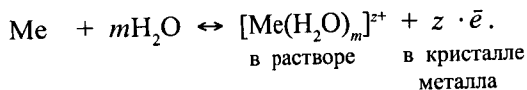


Если погрузить пластинку металла в воду, то под действием полярных молекул воды часть катионов перейдет в жидкость, а электроны останутся на пластинке металла, в результате чего металл зарядится отрицательно:



* Напомним, что *электрическим потенциалом* называют величину, соответствующую энергии, которую нужно затратить (положительный потенциал) или которую можно получить (отрицательный потенциал) при переносе единицы электричества из бесконечности в данную точку.

Сложив уравнения (11.1) и (11.2), получим суммарное уравнение, отражающее процесс ионизации атомов металла под действием полярных молекул воды:



Катионы, перешедшие в жидкость, располагаются вблизи поверхности отрицательно заряженной пластинки металла, в результате чего *образуется двойной электрический слой*, что схематически можно представить так:

Металл	-	+	Вода
	-	+	
	-	+	
	-	+	
	-	+	
	-	+	

На этой схеме двойной электрический слой имеет плоское строение, подобно конденсатору, одна обкладка которого расположена на поверхности металла, а вторая — в прилегающем слое жидкости. В действительности же слой ионов под действием двух противоположно направленных сил (электростатического притяжения со стороны металла и теплового движения) имеет *диффузное строение*, т. е. он проникает в жидкость на некоторую глубину.

(Следует отметить, что изучение двойного электрического слоя имеет существенное значение для понимания таких практически важных процессов, как электролиз, электрохимические реакции в гальванических элементах, коагуляция коллоидов, флотация и др. В разработке современной теории двойного электрического слоя на границе раздела твердая фаза—жидкость ведущая роль принадлежит российским ученым, главным образом академику А.Н. Фрумкину и его школе).

Таким образом, на месте соприкосновения жидкости с металлом возникает определенная *разность потенциалов**. Ясно, что чем активнее металл, тем легче будут диссоциировать его атомы под действием полярных молекул воды и тем, следовательно, большим будет отрицательный заряд металла, что, в свою очередь, обусловит большую

* Или так называемый скачок потенциала.

разность потенциалов на границе металл–жидкость.

Процесс перехода ионов металла в жидкость является обратимым процессом. Поэтому, если погрузить пластинку металла не в воду, а в раствор соли этого металла, то равновесие будет смещено: из металла в раствор будет переходить меньше ионов и разность потенциалов на границе металл–раствор будет несколько иной, чем в первом случае.

На рис. 11.1 представлена схема возникновения двойного электрического слоя в случае цинковой и медной пластинок, погруженных в растворы их солей.

Разность потенциалов, возникающую между металлом и раствором его соли, называют *электродным потенциалом*.

Величина электродного потенциала определяется прежде всего природой металла и раствора. Кроме того, она зависит от температуры, концентрации раствора и других факторов. Поэтому для сравнения электродных потенциалов необходимо выбрать некоторые стандартные условия. Обычно сравнение производят при 25 °С, давлении 101,3 кПа и в растворе с активностью одноименного иона, равной единице*.

Таким образом, *стандартным электродным потенциалом* называется электродный потенциал при концентрации (точнее, активности) иона металла, равной единице.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поскольку введение любых измерительных зондов неизбежно приводит к появлению новой контактной разности потенциалов. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения, потенциал которого условно принимают равным нулю. В качестве стандартного электрода сравнения используют так называемый *водородный электрод*. «Водородный электрод» состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л (точнее, с активностью ионов H^+ , равной единице), при

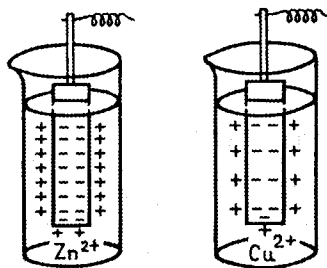


Рис. 11.1. Схема возникновения электродного потенциала

* Для разбавленных растворов вместо активности можно пользоваться концентрацией ионов (т. е. брать раствор, содержащий 1 моль/л).

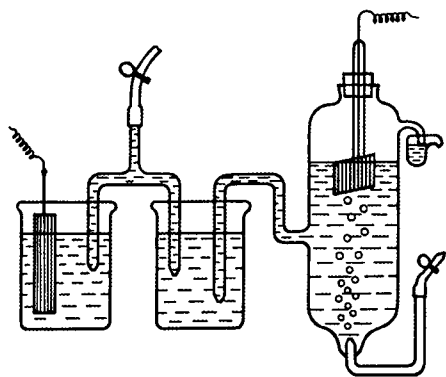


Рис. 11.2. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала

род можно обозначить так: $\text{H}_2 \mid 2\text{H}^+$, где вертикальная черта означает поверхность раздела фаз.

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией иона металла 1 моль/л, соединить электролитическим ключом* с водородным электродом (рис. 11.2), то получится гальванический элемент, ЭДС которого будет являться числовым значением стандартного электродного потенциала данного металла при температуре измерения.

Стандартный электродный потенциал обозначают буквой φ^0 . Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов φ^0 , получают электрохимический ряд напряжений металлов (таблица). Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем выше в ряду напряжений находится металл (т. е. чем меньшей алгебраической величиной φ^0 он обладает), тем он химически активнее, т. е. тем больше его восстановительная способность, и наоборот, тем меньше окислительная способность его иона.

2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (т. е. восстанавливает) все нижестоящие металлы из растворов их солей.

этом платиновый электрод непрерывно омывается струей газообразного водорода под давлением в 101,3 кПа. Часть поглощенного платиной водорода переходит в атомарное состояние, поэтому в поверхностном слое платины устанавливается равновесие $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$, а на границе платины и раствора серной кислоты – равновесие $\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+ + \bar{e}$. Таким образом, водородный элект-

* Электролитический ключ представляет собой перевернутую U-образную трубку, заполненную раствором электролита (KCl). Концы трубки погружены в растворы солей обоих полуэлементов, так что образуется своеобразный электролитный мостик, обеспечивающий ионную проводимость между полуэлементами.

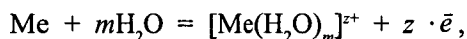
3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений выше водорода, вытесняют его из разбавленных кислот, а стоящие ниже – не вытесняют водород. (Иначе говоря, водород из разбавленных кислот может быть вытеснен только металлами, стандартные электродные потенциалы которых являются отрицательными).

Ряд напряжений металлов

Электрод	Электродный процесс	φ^0 , В (при 25 °C)
Li/Li ⁺	Li ⁺ + \bar{e} = Li	– 3,045
Rb/Rb ⁺	Rb ⁺ + \bar{e} = Rb	– 2,925
K/K ⁺	K ⁺ + \bar{e} = K	– 2,924
Cs/Cs ⁺	Cs ⁺ + \bar{e} = Cs	– 2,923
Ca/Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2 \bar{e} = Ca	– 2,866
Na/Na ⁺	Na ⁺ + \bar{e} = Na	– 2,714
Mg/Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2 \bar{e} = Mg	– 2,363
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3 \bar{e} = Al	– 1,663
Ti/Ti ²⁺	Ti ²⁺ + 2 \bar{e} = Ti	– 1,630
Mn/Mn ²⁺	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} = Mn	– 1,179
Cr/Cr ²⁺	Cr ²⁺ + 2 \bar{e} = Cr	– 0,913
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} = Zn	– 0,763
Cr/Cr ³⁺	Cr ³⁺ + 3 \bar{e} = Cr	– 0,744
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} = Fe	– 0,440
Cd/Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} = Cd	– 0,403
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2 \bar{e} = Co	– 0,277
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} = Ni	– 0,250
Sn/Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2 \bar{e} = Sn	– 0,136
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2 \bar{e} = Pb	– 0,126
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3 \bar{e} = Fe	– 0,037
H ₂ /2H ⁺	2H ⁺ + 2 \bar{e} = H ₂	0
Bi/Bi ³⁺	Bi ³⁺ + 3 \bar{e} = Bi	0,215
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} = Cu	0,337
Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + \bar{e} = Cu	0,520
2Hg/Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2 \bar{e} = 2Hg	0,789
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + \bar{e} = Ag	0,799
Hg/Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2 \bar{e} = Hg	0,850
Pt/Pt ²⁺	Pt ²⁺ + 2 \bar{e} = Pt	1,188
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3 \bar{e} = Au	1,498
Au/Au ⁺	Au ⁺ + \bar{e} = Au	1,692

4. Чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два металла, тем большую электродвижущую силу будет иметь построенный из них гальванический элемент, причем анодом («-») является более активный металл.

Пользуясь рядом напряжений металлов, следует помнить, что положение металлов в этом ряду определяется величиной работы, затраченной на превращение кристаллического металла в гидратированный ион (чем меньше величина этой работы, тем активнее металл), причем эта работа является суммой трех слагаемых. Действительно, для того чтобы осуществить процесс



необходимо вначале перевести кристалл металла в изолированные атомы, на что требуется затратить энергию (это так называемая *энергия атомизации*). Затем необходимо перевести атомы металла в ионы, на что также затрачивается энергия (это так называемая *энергия ионизации*). Завершается весь этот процесс гидратацией ионов металла, которая сопровождается выделением энергии (это так называемая *энергия гидратации*).

Если же обратиться к периодической системе, то положение металлов в ней определяется лишь величиной энергии ионизации атома металла. Вот почему возможны расхождения между положением отдельных металлов в ряду напряжений и их положением в периодической системе.

Например, по положению в ряду напряжений литий активнее калия; согласно же положению этих элементов в периодической системе, более активным металлом является калий. Цинк и медь резко различаются по своей активности в ряду напряжений, в то время как по положению в периодической системе они должны проявлять приблизительно равную химическую активность. Объясняется это тем, что энергия гидратации ионов лития значительно больше энергии гидратации ионов калия (так как ион лития обладает меньшим радиусом и, следовательно, создает более сильное электрическое поле); вследствие этого суммарная затрата энергии для превращения кристаллического лития в гидратированные ионы оказывается меньше, чем для калия. Что же касается цинка и меди, то у

меди значительно выше энергия атомизации, так как медь образует более прочную кристаллическую решетку, чем цинк (об этом, в частности, свидетельствуют значения температур плавления: медь плавится при 1083 °С, а цинк при 419,5 °С); вследствие этого суммарная затрата энергии для превращения кристаллической меди в гидратированные ионы оказывается значительно большей, чем для цинка.

Таким образом, если периодическая система элементов отражает общие закономерности и позволяет дать разностороннюю характеристику химических свойств металлов, то ряд напряжений характеризует лишь окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл – ион металла» в водном растворе при стандартных условиях.

11.2. ЭДС гальванических элементов.

Уравнение Нернста

Электродвижущую силу любого гальванического элемента можно вычислить по разности стандартных потенциалов. При этом надо из более положительного потенциала вычитать менее положительный (так как электродвижущая сила – всегда положительная величина). Цепь гальванического элемента принято записывать так, чтобы отрицательный электрод (т. е. анод) располагался слева, а положительный (т. е. катод) – справа.

Рассмотрим, например, медно-цинковый элемент (элемент Даниэля–Якоби), рис. 11.3.

Если замкнуть цепь медно-цинкового элемента, то электроны начнут перемещаться от цинкового электрода к медному, ибо цинк является отрицательным электродом ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), а медь – положи-

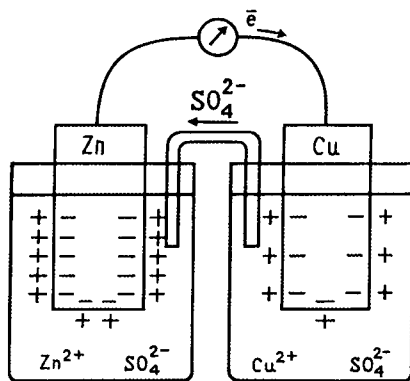
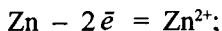


Рис. 11.3. Схема медно-цинкового гальванического элемента

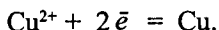
тельными* ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$), поэтому схему этой цепи следует записать так:



На аноде будет идти процесс окисления атомов цинка:



на катоде — восстановление ионов меди:



Таким образом, в левом полуэлементе будет увеличиваться концентрация катионов Zn^{2+} , в правом — концентрация анионов SO_4^{2-} , поэтому часть анионов будет переходить из правого полуэлемента в левый (за счет сил электростатического притяжения). ЭДС этого элемента будет равна

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

Величина потенциала металла зависит от температуры и от концентрации ионов металла в растворе. Математически эта зависимость определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

где φ — потенциал металла при данной концентрации его ионов, В; φ^0 — стандартный электродный потенциал металла, В; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль \bar{e} ; n — число молей электронов, участвующих в процессе; C — концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если в формулу Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным ($\ln N = 2,303 \lg N$), то при 298 К получим

$$2,3 \frac{RT}{F} \approx 0,059,$$

* Иначе говоря, концентрация электронов на цинковой пластинке больше, чем на медной пластинке, а электроны самопроизвольно могут переходить только от электродов с более высокой концентрацией электронов на электроды с более низкой концентрацией электронов.

откуда

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C.$$

Например, если в том же медно-цинковом элементе $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,5$ моль/л, а $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л, то потенциал медного электрода

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 1,5 = 0,35 \text{ В},$$

а потенциал цинкового электрода

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,82 \text{ В},$$

откуда ЭДС = $0,35 - (-0,82) = 1,17$ В, т. е. возросла на 0,07 В.

Таким образом, при увеличении концентрации раствора электродный потенциал увеличивается. Точно так же действует и увеличение температуры.

Можно составить гальванический элемент из одинаковых электродов, погруженных в раствор собственной соли с *разными* концентрациями. Электрический ток в цепи такого *концентрационного элемента* получается за счет выравнивания концентраций раствора в обоих полуэлементах. Примером концентрационной цепи может служить цепь



где $C_1 < C_2$.

Поскольку в электродном процессе участвует только один электрон (Ag/Ag^+), а величина φ^0 для обоих электродов одинакова, то для ЭДС данного элемента получим следующее выражение:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,059 \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

Ясно, что ЭДС концентрационных элементов невелика, и ток в цепи протекает только до момента выравнивания концентраций раствора в обоих полуэлементах.

Гальванические элементы играют большую роль в процессе так называемой электрохимической коррозии. *Электрохимической*

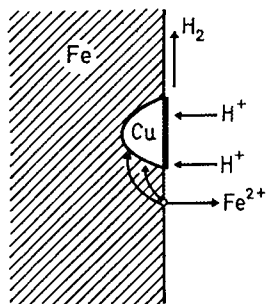
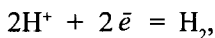


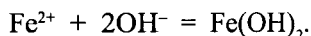
Рис. 11.4. Схема действия гальванической пары

коррозией называется разрушение металла при контакте двух разнородных металлов в присутствии воды или другого электролита. В этом случае наряду с химическими процессами (отдачей электронов) протекают и электрические – перенос электронов от одного участка к другому.

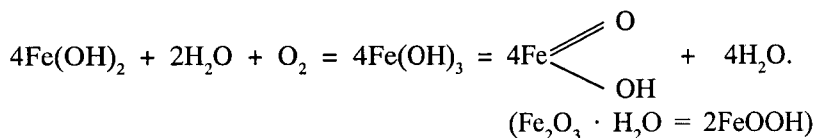
В качестве примера электрохимической коррозии рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в присутствии воды, например коррозию железного изделия с медной заклепкой (рис. 11.4). При таком контакте возникает гальванический элемент. Более активный металл (железо) окисляется, отдавая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} . В воде всегда содержатся ионы H^+ , как за счет диссоциации воды, так и за счет растворения находящихся в воздухе углекислоты и сернистого газа. Ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди:



а ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



Затем гидроксид железа (II) окисляется в присутствии воды и кислорода воздуха до моногидрата оксида железа (III), т. е. превращается в так называемую бурую ржавчину:



Таким образом, при электрохимической коррозии поток электронов направлен от более активного металла к менее активному, и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят друг от друга в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. На скорость коррозии влияет и электролит: чем он сильнее, тем быстрее протекает коррозия.

11.3. Окислительно-восстановительные потенциалы

В рассмотренных выше гальванических элементах сами электроды участвуют в окислительно-восстановительных реакциях (материал электродов при этом расходуется). Однако могут быть построены и такие гальванические элементы, электроды которых не претерпевают изменений, а являются лишь переносчиками электронов.

Рассмотрим гальванический элемент, схема которого представлена на рис. 11.5. Левый полуэлемент представляет собой раствор, содержащий смесь солей олова (II) и олова (IV), в который погружен платиновый электрод. В правом полуэлементе платиновый электрод погружен в раствор смеси солей железа (II) и железа (III). Оба раствора соединены электролитическим ключом (для создания ионной проводимости). Если замкнуть внешнюю цепь, включив в нее гальванометр, то стрелка гальванометра покажет течение электронов от восстановителя (ионы Sn^{2+}) к окислителю (ионы Fe^{3+}).

Таким образом, в левом полуэлементе происходит окисление ионов олова (II): $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+}$, и платиновый электрод заряжается отрицательно (анод), в правом полуэлементе происходит восстановление ионов железа (III): $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$, и платиновый электрод заряжается положительно (катод).

Продукты окисления (в левом полуэлементе) и восстановления (в правом полуэлементе) остаются в растворе, составляя с исходными веществами окислительно-восстановительные системы (или пары).

Так, в левом полуэлементе окислительно-восстановительной системой (парой) является $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, где Sn^{4+} – окисленная форма (ставится в числителе), Sn^{2+} – восстановленная форма (ставится в знаменателе). В правом полуэлементе такой системой является $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, где в числителе – окисленная форма, в знаменателе – восстановленная форма.

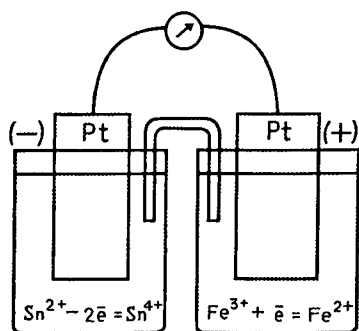
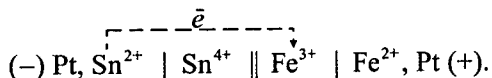


Рис. 11.5. Схема гальванического элемента с инертными электродами

Схему рассмотренного гальванического элемента можно представить так:



Происходящий в подобных гальванических элементах процесс по существу не отличается от химического процесса, протекающего в медно-цинковом элементе, однако в первом случае металл электрода (платина) играет лишь роль переносчика электронов, тогда как в медно-цинковом элементе электроды сами вступают в реакцию.

Электроды, не участвующие в протекающих на их поверхности окислительно-восстановительных реакциях, а служащие лишь переносчиками электронов, получили название **окислительно-восстановительных электродов** (или **редокс*-электродов**). Возникающие на этих электродах потенциалы называются **окислительно-восстановительными потенциалами** (или **редокс-потенциалами**).

Рассматривая окислительно-восстановительный потенциал, следует иметь в виду всю систему, состоящую из окисленной и восстановленной форм.

Величина и знак окислительно-восстановительного потенциала зависят от свойств данной окислительно-восстановительной системы и от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Количественно эта зависимость определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{восст}}},$$

где φ^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; $C_{\text{ок}}$ – произведение концентраций (активностей) веществ, соответствующих окисленной форме, моль/л; $C_{\text{восст}}$ – произведение концентраций (активностей) веществ, соответствующих восстановленной форме, моль/л.

Например, для полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ имеем:

$$n = 1, \quad C_{\text{ок}} = C_{\text{Fe}^{3+}}, \quad C_{\text{восст}} = C_{\text{Fe}^{2+}}.$$

Для полуреакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ имеем:

$$n = 6, \quad C_{\text{ок}} = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot C_{\text{H}^+}^{14}, \quad C_{\text{восст}} = C_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^7.$$

* От английских слов *reduction* – восстановление и *oxidation* – окисление.

Но поскольку в разбавленных растворах концентрацию воды можно считать постоянной величиной, то ее включают в величину φ^0 , следовательно,

$$C_{\text{восст}} = C_{\text{Cr}^{3+}}^2.$$

Чем больше величина φ , тем большими окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и тем меньшими восстановительными свойствами обладает восстановленная форма вещества.

Для сравнения потенциалов между собой берут одинаковые концентрации окисленной и восстановленной форм, т. е. $C_{\text{ок}}/C_{\text{восст}} = 1$ (например, каждый по 1 моль/л), тогда $\varphi = \varphi^0$. В этих условиях потенциал окислительно-восстановительной системы φ^0 , измеренный по отношению к водородному электроду, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** (или, что то же, **стандартным редокс-потенциалом**).

Значения стандартных потенциалов φ^0 для многих окислительно-восстановительных систем табулированы и ими пользуются для расчетов ЭДС гальванических элементов, построенных на основе этих реакций, а также для определения направления окислительно-восстановительных реакций.

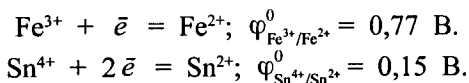
11.4. Направление окислительно-восстановительных реакций

Для того чтобы определить, осуществим ли на практике тот или иной окислительно-восстановительный процесс, необходимо рассчитать ЭДС этого процесса (пользуясь табличными значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов φ^0). Для этого из потенциала предполагаемого окислителя нужно вычесть потенциал предполагаемого восстановителя; если в результате получится положительное значение ЭДС, то данная реакция осуществима, если в результате получится отрицательное значение ЭДС, то данная реакция неосуществима (в этом случае осуществима обратная ей реакция). При ЭДС, равном нулю, имеет место химическое равновесие.

Рассмотрим несколько примеров.

Рассчитаем сначала ЭДС рассмотренного выше гальванического элемента, для чего воспользуемся значениями стандартных

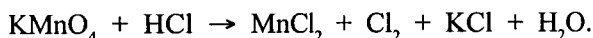
окислительно-восстановительных потенциалов для соответствующих полуреакций:



ЭДС элемента равна

$$E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В.}$$

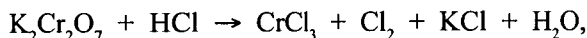
Определим далее, можно ли использовать перманганат калия KMnO_4 в качестве окислителя в следующей реакции:



Из таблицы стандартных потенциалов находим, что потенциал окислителя $\varphi_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,52 \text{ В}$; потенциал восстановителя $\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$.

ЭДС реакции $= \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0 = +16 \text{ В} > 0$, следовательно, данная реакция возможна.

Если же в качестве окислителя в данной реакции использовать дихромат калия



то оказывается, что при обычных условиях мы будем иметь дело с химическим равновесием, так как $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,33 \text{ В}$, и ЭДС реакции практически равна нулю.

Если же в качестве окислителя взять диоксид марганца



то при обычных условиях реакция не пойдет, так как

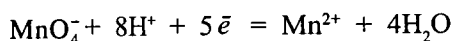
$$\varphi_{\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,28 \text{ В},$$

и ЭДС реакции меньше 0.

Следует, однако, отметить, что на практике оба эти окислителя с успехом используют для получения газообразного хлора в лабораторных условиях. Дело в том, что рассмотренный выше способ расчета ЭДС реакции основан на использовании значений *стандартных* окислительно-восстановительных потенциалов φ^0 , соответствующих температуре 25°C и концентрациям растворов реагирующих веществ, равным 1 моль/л. На практике же исполь-

зуют *концентрированные* растворы и осуществляют реакцию *при нагревании*, что обуславливает большее значение окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с φ^0 , поскольку значения температуры и концентрации окисленной формы входят в числитель формулы Нернста.

Следует также иметь в виду, что на величину окислительно-восстановительного потенциала оказывает влияние и концентрация ионов водорода (рН среды). Например, с увеличением концентрации ионов H^+ окислительно-восстановительный потенциал таких пар, у которых окисленная форма содержит кислород (например, ионы MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}), возрастает, а с уменьшением концентрации ионов H^+ — падает. Например, для реакции



окислительный потенциал выражается следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}][H_2O]^4}.$$

Так как концентрация молекул воды фактически не меняется, то уравнение электродного потенциала окончательно имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{0,052}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \\ &= \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg [H^+]. \end{aligned}$$

Изменяя концентрацию ионов водорода, можно фракционно окислять анионы галогенидов до свободных галогенов. Так, при рН от 5 до 6 перманганат калия окисляет лишь *иодиды* до иода (не действуя на бромиды и хлориды), при рН = 3 (уксусная кислота) окисляются *бромиды* (хлориды остаются нетронутыми) и только при более высокой кислотности окисляются *хлориды*.

Термодинамический подход к расчету ЭДС. Изложенная выше методика расчета ЭДС окислительно-восстановительных реакций недостаточно корректна с методической точки зрения. Действительно, при нахождении табличных значений φ^0 обращает на себя внимание тот факт, что табулированы лишь электродные реакции *восстановления*, и возникает вопрос — о

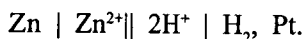
каком вычитании потенциала восстановителя может идти речь, если в левой части обеих полуреакций фигурируют только *окислители*? С другой стороны, окислительно-восстановительная реакция – это совокупность двух противоположных процессов: процесса *окисления* и процесса *восстановления*, поэтому логически более оправдан подход, согласно которому сумма противоположных по направлению полуреакций дает уравнение окислительно-восстановительной реакции, а ЭДС этой окислительно-восстановительной реакции равна алгебраической сумме потенциалов этих полуреакций. Правда, в этом случае вводится термин «*потенциал полуреакции*», смысл которого понятен из нижеследующего.

Легко видеть, что в отличие от электродного потенциала ϕ потенциал полуреакции E может быть величиной знакопеременной. Чтобы показать это, напомним, что, во-первых, всякий самопроизвольный процесс может протекать в том направлении, при котором в системе происходит уменьшение энергии Гиббса (т. е. $\Delta G < 0$, где $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$), и, во-вторых, мерой изменения энергии Гиббса реакции, протекающей при работе обратимого гальванического элемента, может служить ЭДС гальванического элемента, что следует из уравнения*:

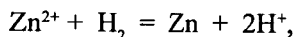
$$A'_{\max} = -\Delta G = nFE,$$

где n – число молей \bar{e} , участвующих в реакции; F – число Фарадея; E – ЭДС в вольтах.

Рассмотрим, например, цинковый электрод в паре с водородным электродом:



Электродный потенциал цинка равен ЭДС этого гальванического элемента. Реакция, протекающая при работе этого гальванического элемента, соответствует уравнению



* Как показано ранее (гл. 3), при обратимом проведении какой-нибудь реакции, протекающей при постоянном давлении и постоянной температуре, получаемая от нее работа будет максимальной полезной работой реакции: $A'_{\max} = A_{\max} - P \cdot \Delta V$, т. е. максимальной работой за вычетом работы против внешнего давления.

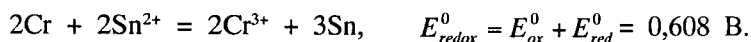
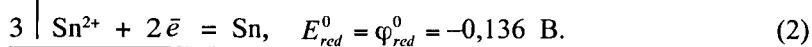
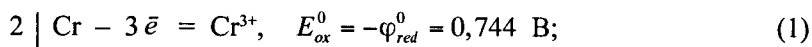
т. е. молекулы водорода окисляются, а ионы цинка восстанавливаются. Следует подчеркнуть, что как ни записывать эту электродную реакцию – в виде восстановления ионов цинка ($\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$) или в виде окисления атомов цинка ($\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$), электростатический заряд цинкового электрода по отношению к водородному электроду при стандартных условиях (т. е. стандартный электродный потенциал φ^0) *всегда будет отрицательной величиной*, равной $-0,76$ В. Объясняется это тем, что изменение энергии Гиббса реакции $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Zn} + 2\text{H}^+$ характеризуется *положительной* величиной (ибо эта реакция может идти самопроизвольно только в *обратном* направлении), поэтому ЭДС этой реакции должна иметь отрицательное значение (как это требует рассмотренное выше уравнение, связывающее значения ΔG и E).

Иначе обстоит дело с *потенциалом полуреакции*. Тот факт, что процесс окисления цинка ($\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$) может идти *самопроизвольно*, известен из факта растворения цинка в растворах кислот. В этом случае изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$ и, следовательно, $E^0 > 0$. Т. е. потенциал этой полуреакции является *положительной* величиной (равной $+0,76$ В), хотя электродный потенциал цинка является отрицательной величиной ($\varphi^0 = -0,76$ В).

Аналогично обстоит дело и в других случаях оценки потенциала полуреакции. Например, стандартный потенциал полуреакции, представляющей собой процесс восстановления молекул хлора $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ является (как и *электродный потенциал*) величиной *положительной* ($E^0 = \varphi^0 = 1,36$ В). Следовательно, потенциал обратной полуреакции, представляющей собою процесс окисления ионов хлора $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$, должен быть величиной *отрицательной* ($E^0 = -\varphi^0 = -1,36$ В). И это понятно, ибо при получении хлора электролизом растворов, содержащих ионы хлора, необходимо *затратить* энергию. Иными словами, этот процесс *не идет самопроизвольно*, следовательно, изменение энергии Гиббса этого процесса характеризуется *положительной* величиной ($\Delta G^0 > 0$), поэтому потенциал этой реакции обязан иметь *отрицательное* значение (в соответствии с уравнением $-\Delta G = nFE$).

Следует подчеркнуть, что величина E в уравнении $-\Delta G = nFE$ представляет собой отрицательное изменение энергии Гиббса, приходящееся на единицу электрического заряда. (В частности, 1 В соответствует отрицательному изменению энергии Гиббса в 1 Дж, при-

ходящемуся на 1 Кл электрического заряда). Отсюда следует, что при составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции путем суммирования полуреакций величины потенциалов полуреакций E подчиняются правилам аддитивности, но, в отличие от других термодинамических функций (энергии Гиббса G , энтальпии H , энтропии S), при суммировании значений потенциалов полуреакций E множители, относящиеся к полуреакциям, *не учитываются*. Например, при суммировании полуреакций, представляющих собой процессы окисления атомов хрома и восстановления ионов олова, будем иметь следующее:



После умножения уравнений (1) и (2) соответственно на 2 и 3, в каждом из них появляется $6\bar{e}$, которые участвуют в суммарном уравнении реакции, поэтому окончательно будем иметь:

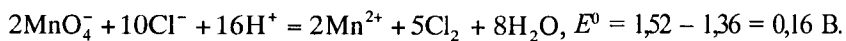
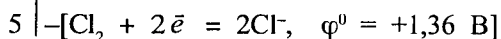
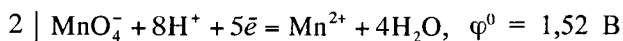
$$E_{redox}^0 = \frac{6E_{ox}^0 + 6E_{red}^0}{6} = E_{ox}^0 + E_{red}^0.$$

Таким образом, правило суммирования потенциалов полуреакций подчиняется закону Гесса.

При расчете ЭДС окислительно-восстановительных реакций традиционным способом фактически также используется закон Гесса, ибо из потенциала окислителя вычитается не просто потенциал восстановителя, а ставится знак «-» перед всей полуреакцией восстановления, включая ее электродный потенциал. Например, для реакции



имеем:



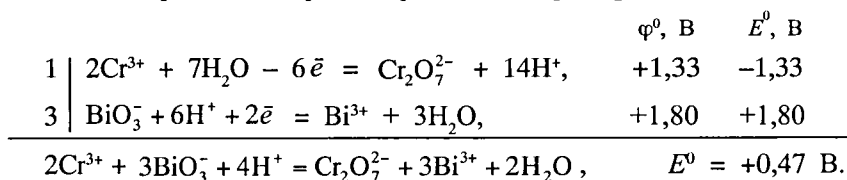
Таким образом, ясно, что оба подхода к расчету ЭДС окислительно-восстановительных реакций (традиционный и описанный

выше) ничуть не противоречат друг другу. Первый способ основан на использовании экспериментально наблюдаемого электростатического потенциала электрода (по отношению к водородному электроду), а второй способ использует термодинамическую тенденцию протекания химической реакции.

Методика расчета ЭДС по второму способу достаточно проста. Пусть, например, требуется определить ЭДС реакции, протекающей между ионами Cr^{3+} и BiO_3^- в кислотной среде. Последовательность операций такова:

- составляем уравнения соответствующих полуреакций;
- находим табличные значения стандартных электродных потенциалов φ^0 для этих полуреакций;
- записываем значения потенциалов полуреакций E^0 ;
- находим число электронов, участвующих в реакции;
- суммируем полуреакции и их потенциалы для получения уравнения и ЭДС реакции.

Таким образом, для рассматриваемого примера имеем:



Задания к главе 11

11.1. Определите значение окислительно-восстановительного потенциала φ полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, протекающей в растворах с рН, равным 7; 3; 1, и сделайте вывод о зависимости φ от рН раствора (концентрации ионов MnO_4^- и Mn^{2+} принять равными 1 моль/л).

Решение. Для рассматриваемого примера уравнение Нернста имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = \\ &= \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg [\text{H}^+]. \end{aligned}$$

Так как по условию $C_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{Mn}^{2+}} = 1$, то $\varphi = \varphi^0 + 0,09 \lg C_{\text{H}^+}$, следовательно,

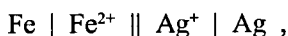
$$\text{при } \text{pH} = 7 \quad \varphi = 1,52 + 0,09 \lg [10^{-7}] = 0,89 \text{ В};$$

$$\text{при } \text{pH} = 3 \quad \varphi = 1,52 + 0,09 \lg [10^{-3}] = 1,25 \text{ В};$$

$$\text{при } \text{pH} = 1 \quad \varphi = 1,52 + 0,09 \lg [10^{-1}] = 1,43 \text{ В}.$$

Таким образом, при увеличении концентрации ионов водорода значение φ повышается и окислительные свойства перманганат-иона усиливаются.

11.2. Вычислите ЭДС и определите направление тока во внешней цепи данного гальванического элемента:



учитывая, что концентрация ионов Fe^{2+} и Ag^+ соответственно равна 0,1 моль/л и 0,01 моль/л.

Решение. Пользуясь уравнением Нернста, вычислим значения электродных потенциалов железа и серебра в растворах заданной концентрации*:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [C_{\text{Fe}^{2+}}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-1}] = -0,47 \text{ В};$$

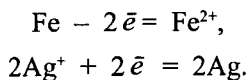
$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [C_{\text{Ag}^+}] = +0,80 + 0,059 \lg [10^{-2}] = +0,68 \text{ В}.$$

Следовательно, ЭДС гальванического элемента

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0,68 - (-0,47) = 1,15 \text{ В}.$$

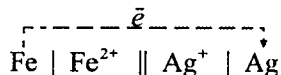
В рассматриваемом гальваническом элементе более активным металлом является железо; оно является анодом («-»), а серебро – катодом («+»).

При работе гальванического элемента на аноде происходит окисление атомов железа, а на катоде – восстановление ионов серебра:



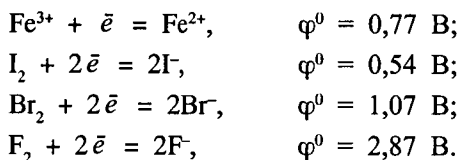
* Поскольку концентрация металла в кристаллической фазе является величиной постоянной, то ее включают в величину φ^0 .

Таким образом, направление тока во внешней цепи можно схематически показать так:



11.3. Определите, какой из процессов окисления галогенид-ионов возможен при стандартных условиях, если в качестве окислителя использовать ионы железа Fe^{3+} .

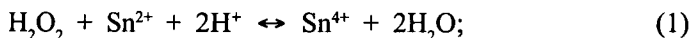
Решение. Сравним значения стандартных электродных потенциалов железа и галогенов:



Ионы железа Fe^{3+} могут выступать в роли окислителя только по отношению к ионам иода, поскольку только в этом случае ЭДС реакции положительна:

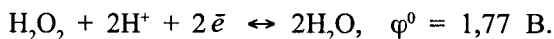
$$E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

11.4. Вычислите ЭДС реакций, протекающих в стандартных условиях:



Решение. В реакции (1) в роли восстановителя выступают ионы олова Sn^{2+} (ибо степень окисления олова повышается от +II до +IV), а окислителем являются молекулы пероксида водорода H_2O_2 (ибо степень окисления кислорода понижается от –I в молекуле H_2O_2 до –II в молекуле воды H_2O).

Составляем соответствующие полуреакции и находим в таблице соответствующие им значения стандартных электродных потенциалов φ^0 :



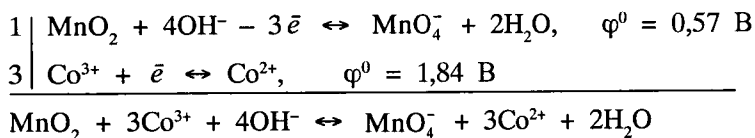
ЭДС реакции равна разности между φ^0 окислителя и φ^0 восстановителя:

$$E = 1,77 - 0,15 = 1,62 \text{ В.}$$

В реакции (2) в роли восстановителя выступают молекулы MnO_2 (ибо степень окисления марганца повышается от +IV в молекуле MnO_2 до +VII в перманганат-ионе), а окислителем являются катионы кобальта Co^{3+} (ибо степень окисления кобальта понижается от +III до +II).

Если в случае реакции (1) коэффициенты для полуреакций окисления и восстановления равны единице (восстановитель отдает $2\bar{e}$, а окислитель принимает $2\bar{e}$), то в случае реакции (2) они равны соответственно 1 и 3. Однако эти коэффициенты учитываются лишь при получении суммарного уравнения реакции; к значениям же φ^0 они отношения не имеют (ибо φ^0 представляет собой величину, относящуюся к единице электрического заряда).

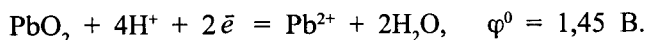
Таким образом, для реакции (2) имеем:



$$E = 1,84 - 0,57 = 1,27 \text{ В.}$$

11.5. Определите, какую кислоту – соляную или фтороводородную – надо взять для перевода оксида свинца (IV) в соль свинца (II) при стандартных условиях. Составьте уравнение соответствующей реакции; в ответе укажите эквивалент восстановителя.

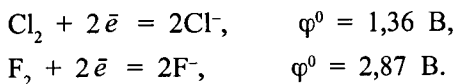
Решение. Восстановление диоксида свинца PbO_2 в кислотной среде протекает согласно следующему уравнению реакции:



Процессы окисления соляной и фтороводородной кислот описываются следующими уравнениями:



Перевернем эти уравнения и сравним значения стандартных электродных потенциалов φ^0 , соответствующие этим полуреакциям, с φ^0 для процесса восстановления PbO_2 :



Ясно, что диоксид свинца PbO_2 может окислить только соляную кислоту, ибо ЭДС этой реакции больше нуля: $1,45 - 1,36 = 0,09$ В. Фтороводородная кислота HF не может быть окислена ни одним веществом-окислителем, так как фтор обладает максимальной электроотрицательностью среди химических элементов периодической системы (фтор может быть выделен из своих соединений только путем электролиза).

Взаимодействие диоксида свинца с соляной кислотой протекает согласно следующему уравнению реакции:



В ходе реакции одна молекула соляной кислоты HCl отдает один электрон, следовательно, эквивалент восстановителя равен

$$Э_{\text{в-ля}} = M_{\text{HCl}} = 36,5.$$

11.6. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента при $T = 298$ К с округлением результата до 0,01 В:

$\text{Cr}|\text{Cr}^{3+} (0,1 \text{ моль/л}) \parallel \text{Au}^{3+} (0,001 \text{ моль/л}) | \text{Au}$ (Ответ: 2,20 В)

$\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) \parallel \text{Hg}^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) | \text{Hg}$ (Ответ: 1,61 В)

$\text{Pb}|\text{Pb}^{2+} (0,001 \text{ моль/л}) \parallel \text{Ag}^{+} (0,1 \text{ моль/л}) | \text{Ag}$ (Ответ: 0,96 В)

11.7. Какой реагент – бромид или иодид натрия – надо взять для перевода сульфата железа (III) в сульфат железа (II) при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите молекулярную массу восстановителя.

(Ответ: 150)

11.8. Какой реагент – хлорид или бромид калия – надо взять для перевода оксида марганца (IV) в соль марганца (II) в кислотной среде при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите период, в котором находится окисляющийся элемент.

(Ответ: 4)

11.9. Какой из реагентов – гидроксид железа (II) или гидроксид никеля (II) – можно окислить кислородом воздуха в водном растворе при стандартных условиях с образованием гидроксида ЭООН? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите атомную массу окисляющегося элемента.

(Ответ: 56)

11.10. Какой реагент – пероксодисульфат аммония или оксид марганца (IV) – надо взять для перевода сульфата хрома (III) в дихромат аммония в водном растворе при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите коэффициент при окислителе.

(Ответ: 3)

11.11. Какой реагент – хлорид или иодид калия – надо взять для восстановления нитрита калия в кислотной среде при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите половину эквивалента восстановителя.

(Ответ: 83)

11.12. В какой среде – солянокислой или щелочной – следует использовать перманганат калия для окисления при стандартных условиях хлорида олова (II), если ЭДС процесса должна быть больше 1? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите коэффициент при восстановителе.

(Ответ: 5)

11.13. Какой из галогенов – бром или иод – надо взять для перевода манганата калия K_2MnO_4 в перманганат калия при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите атомную массу восстанавливающего элемента.

(Ответ: 80)

11.14. Какой реагент – перманганат калия или пероксодисульфат калия – следует взять для окисления хлорида кобальта (II) в солянокислой среде при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите коэффициент при восстановителе.

(Ответ: 2)

11.15. Какой кислотой – серной или азотистой – можно окислить серебро в стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите коэффициент при окислителе.

(Ответ: 2)

11.16. Какой реагент – гипобромит калия (1 н.) или гипобромит калия (10 н.) – следует взять для перевода соляной кислоты в свободный хлор при сохранении в остальном стандартных условий? Составьте уравнение соответствующей реакции, рассчитайте ЭДС процесса, определите концентрацию исходной соли.

(Ответ: 10 н.)

11.17. Соляную кислоту какой концентрации – 1 н. или 2 н. – можно использовать для перевода дихромата калия в хлорид хрома (III) при сохранении в остальных стандартных условий? Составьте уравнение соответствующей реакции, рассчитайте ЭДС процесса, укажите концентрацию кислоты.

(Ответ: 2 н.)

11.18. Какой реагент – хлорид железа (III) или хлорид ванадия (III) – следует взять для перевода хлорида олова (II) в хлорид олова (IV) при стандартных условиях? Составьте уравнение соответствующей реакции, укажите атомную массу восстанавливающегося элемента.

(Ответ: 56)

11.19. При каких условиях возможно протекание реакции окисления соляной кислоты перманганатом калия:

$$1 - C_{\text{MnO}_4^-} = 0,01 \text{ моль/л; } C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ моль/л; } \text{pH} = 2;$$

$$2 - C_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-1} \text{ моль/л; } C_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-1} \text{ моль/л; } \text{pH} = 1$$

при сохранении в остальных стандартных условий? Составьте уравнение соответствующей реакции, рассчитайте ЭДС и определите сумму ее первых двух цифр после запятой.

(Ответ: 6)

11.20. При каких условиях возможно протекание реакции окисления бромоводородной кислоты дихроматом калия:

$$1 - C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 10^{-3} \text{ моль/л; } C_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-1} \text{ моль/л; } \text{pH} = 4;$$

$$2 - C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 10^{-2} \text{ моль/л; } C_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-1} \text{ моль/л; } \text{pH} = 1$$

при сохранении в остальных стандартных условий? Составьте уравнение соответствующей реакции, рассчитайте ЭДС и приведите ее первые две цифры после запятой.

(Ответ: 12)

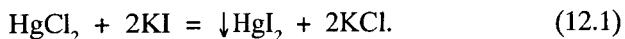
ГЛАВА 12

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

12.1. Основные положения координационной теории

Для того чтобы наглядно представить себе механизм образования комплексных соединений, рассмотрим следующий пример.

Если к раствору иодида калия прилить раствор хлорида ртути (II), то в результате реакции обмена выпадет осадок иодида ртути (II) красного цвета:



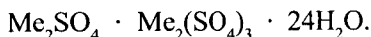
Казалось бы, на этом реакция должна закончиться. Однако, если прилить избыток иодида калия, то осадок иодида ртути растворится и снова образуется бесцветный раствор. Если этот раствор осторожно упарить, то можно получить желтоватые кристаллы состава K_2HgI_4 . Очевидно, HgI_2 может реагировать с KI по следующему уравнению:



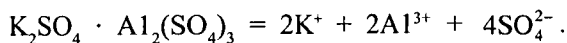
Таким образом, реакция по уравнению (12.1) не исчерпывает способности элементов к дальнейшему взаимодействию. Полученная по уравнению (12.2) соль образовалась в результате объединения уже валентнонасыщенных соединений.

Образование подобных соединений было впервые отмечено шведским химиком Берцелиусом, который назвал их *молекулярными соединениями*, или соединениями второго порядка (в отличие от обычных соединений – соединений первого порядка).

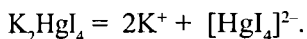
К молекулярным соединениям относятся и кристаллогидраты, например $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также двойные соли, например, соли типа квасцов



Исследование растворов молекулярных соединений показало, что большинство из них является электролитами. Например, алюмокалиевые квасцы в водном растворе распадаются на все простые ионы, составляющие эту двойную соль:



Но так ведут себя далеко не все молекулярные соединения. Во многих случаях растворы молекулярных соединений содержат не только простые, но и сложные ионы. Например, рассмотренное выше соединение ртути K_2HgI_4 диссоциирует следующим образом:



Таким образом, в состав соединения K_2HgI_4 входят ионы $[HgI_4]^{2-}$, которые, в отличие от образующих их простых ионов Hg^{2+} и I^- , были названы **комплексными** (сложными) ионами.

Итак, **комплексными соединениями** называют молекулярные соединения, в состав которых входят сложные (комплексные) ионы, способные к существованию как в кристалле так и в растворе.

Свойства и строение комплексных соединений хорошо объясняет так называемая координационная теория*, содержание которой составляют следующие четыре положения.

1. Центральное место в комплексном соединении занимает *комплексообразователь* – обычно положительно заряженный ион.
2. Вокруг комплексообразователя расположены (координированы) так называемые *лиганды*, т. е. ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.
3. Комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения.
4. Остальные ионы составляют *внешнюю сферу* комплексного соединения.

По принятым обозначениям внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками. Например, соединение K_2HgI_4 должно быть представлено так: $K_2[HgI_4]$.

Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь, называется **координационным числом**.

Согласно приближенному эмпирическому правилу, координационное число (к. ч.) иона-комплексообразователя равно удвоенному значению заряда иона-комплексообразователя.

Например,

для Ag^+ к.ч. = 2 $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K[Ag(CN)_2]$;

для Cu^{2+} к.ч. = 4 $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

* Координационная теория была создана в 1893 г. швейцарским химиком А.Вернером.

Типичными комплексообразователями являются прежде всего *d*-элементы (как нейтральные атомы, например, Fe, Ni, Cr, Mn и др., так и положительно заряженные ионы металлов, например, Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.).

Менее энергичными комплексообразователями являются *p*-элементы: атомы неметаллов в различной степени окисления (например, $\overset{+III}{\text{B}}$, $\overset{+IV}{\text{Si}}$, $\overset{+V}{\text{P}}$, $\overset{+VI}{\text{S}}$, $\overset{+VII}{\text{I}}$ и др.) и очень редко атомы неметаллов в отрицательной степени окисления.

Важнейшими лигандами являются:

- 1) нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер: H_2O , NH_3 , NO и др.;
- 2) ионы: CN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SCN^- и др.

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются **монодентатными**, а два или несколько мест – соответственно **би-** и **полидентатными**.

Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекула этилендиамина $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$.

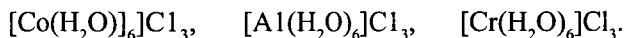
12.2. Основные типы комплексных соединений

К основным типам комплексных соединений относятся следующие.

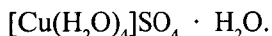
Амминокомплексы – комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака или его производные, например:



Аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды, например:



В кристаллическом состоянии некоторые из аквакомплексов удерживают и кристаллизационную воду, например:



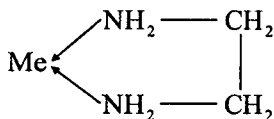
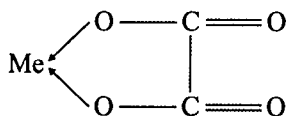
Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, с комплексообразователем она связана менее прочно, чем координированные молекулы воды, и легче отдается при нагревании.

Ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы. К ним относятся комплексы типа двойных солей,

например $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (их можно представить как продукт сочетания двух солей – $PtCl_2 \cdot 2KCl$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$), комплексные кислоты – $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$, гидроксокомплексы – $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.

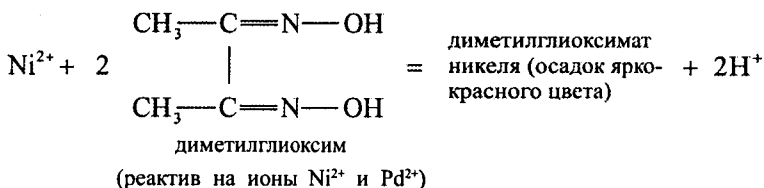
Циклические, или *хелатные* (клешневидные) комплексные соединения содержат би- или полидентатный лиганд, который образует с центральным атомом замкнутый цикл, как бы захватывая его подобно клешням рака, благодаря чему эти соединения отличаются большой прочностью.

Например:

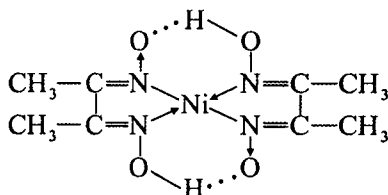


В этих комплексах символом *Me* обозначен атом комплексообразователя, а стрелкой – координационная связь. Примером может служить оксалатный комплекс железа (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Особой и очень важной группой хелатов являются так называемые *внутрикомплексные соединения*, в которых один и тот же лиганд связан с комплексообразователем как обычной, так и донорно-акцепторной связью. Примером может служить открытый Л.А. Чугаевым в 1905 г. диметилглиоксимат никеля:



Из формулы диметилглиоксимата никеля



следует, что вокруг никеля координированы только атомы азота и существуют пятичленные циклы. Кроме того, благодаря наличию

водородных связей образуются еще две циклические группировки, увеличивающие устойчивость молекулы.

Важнейшими представителями внутрикомплексных соединений являются природные вещества *гемоглобин* и *хлорофилл*. Комплексообразователем гемоглобина является ион железа Fe^{2+} . К гемоглобину могут присоединяться молекулы кислорода O_2 и оксида углерода CO ; в первом случае образуется оксигемоглобин, во втором – карбоксигемоглобин.

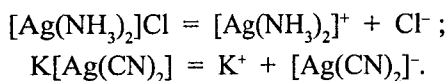
В легких гемоглобин присоединяет кислород воздуха и в виде оксигемоглобина переносит его до самых мелких кровеносных капилляров. Так как парциальное давление кислорода в этих капиллярах гораздо меньше, чем в легких, оксигемоглобин распадается на гемоглобин и кислород. Последний потом используется для осуществления различных ферментативных процессов окисления органических веществ.

Устойчивость карбоксигемоглобина гораздо выше устойчивости оксигемоглобина, чем и объясняется ядовитость оксида углерода CO . При вдыхании воздуха, содержащего CO , в легких образуется не оксигемоглобин, а более устойчивый карбоксигемоглобин. Тем самым прекращается снабжение клеток кислородом, необходимым для протекания процессов жизнедеятельности.

Строение хлорофилла с точки зрения химии комплексных соединений подобно строению гемоглобина, однако комплексообразователем в хлорофилле является ион Mg^{2+} . Хлорофилл играет важнейшую роль в процессах фотосинтеза, протекающих во всех зеленых растениях.

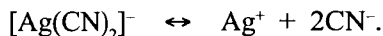
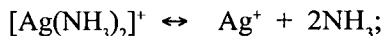
12.3. Устойчивость комплексных ионов в водных растворах. Константа нестойкости комплексного иона

Итак, комплексные соединения при диссоциации образуют комплексные ионы, например:



Такая диссоциация протекает полностью (*по типу сильных электролитов*).

Комплексные ионы в свою очередь подвергаются диссоциации, хотя и в очень незначительной степени (т. е. в этом случае процесс обратим):

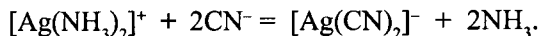


Применяя закон действующих масс к этим обратимым процессам, получим выражения *констант нестойкости* соответствующих комплексов:

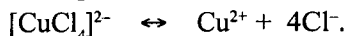
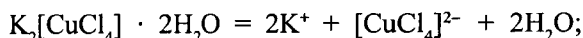
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}.$$

Константа нестойкости комплексного иона $K_{\text{н}}$ характеризует прочность (или устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения: чем меньше $K_{\text{н}}$, тем более устойчив комплексный ион. В приведенных примерах комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более устойчив, чем комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, поэтому второй ион может быть легко разрушен за счет образования первого иона:



Как отмечалось выше, двойные соли также относятся к числу комплексных соединений, ибо принципиального различия между двойными солями и комплексными соединениями нет. Отличаются они лишь диссоциацией комплексного иона: у первых она практически полная, у вторых – незначительная. Например, двойной хлорид калия и меди $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как комплексное соединение $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, диссоциация которого происходит следующим образом:



В данном случае комплексный ион устойчив только в концентрированных растворах, при комнатной температуре константа нестойкости этого иона велика:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{CuCl}_4]^{2-}} = 2 \cdot 10^4,$$

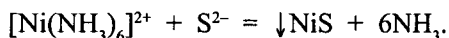
что на много порядков больше константы нестойкости типичного комплексного иона меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}.$$

Сравнительную устойчивость комплексного иона можно иногда предугадать и не зная его константы нестойкости, пользуясь лишь понятием так называемого *ионного потенциала* иона-комплексобразователя. Величина ионного потенциала γ равна отношению заряда E иона к его радиусу r . Чем больше γ , тем прочнее связь комплексобразователя с окружающими его лигандами. Например, ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ более прочен, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, поскольку величина γ , равная отношению E/r , для иона Co^{3+} больше, чем для иона Co^{2+} , так как больше заряд иона и меньше радиус иона. По той же причине ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ прочнее иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В тех случаях, когда заряды ионов-комплексобразователей одинаковы, величина ионного потенциала зависит только от радиуса этих ионов. Так, ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ прочнее иона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, так как $r_{\text{Zn}^{2+}} < r_{\text{Cd}^{2+}}$, что следует из положения Zn и Cd в периодической системе (Zn находится в 4-м периоде, а Cd – в 5-м).

Усилить диссоциацию и даже полностью разрушить комплексный ион можно тремя способами: 1) разбавлением и нагреванием раствора, содержащего этот ион; 2) добавлением реагентов, образующих с одним из компонентов комплексного иона малорастворимые или еще менее диссоциирующие молекулы или ионы; 3) применением окислителей или восстановителей.

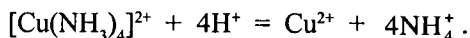
Так, если к раствору, содержащему комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, добавить раствор сульфида натрия, комплексный ион разрушится за счет образования осадка сульфида никеля NiS :



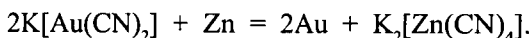
Объясняется это тем, что ионы Ni^{2+} прочнее связаны в труднорастворимом сульфиде NiS , растворимость которого чрезвычайно мала: $\text{ПР}_{\text{NiS}} = 1,4 \cdot 10^{-24}$. Если же раствор Na_2S заменить раствором NaOH , то разрушить комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ не удастся, так как ионы Ni^{2+} в

комплексе связаны более прочно, чем в гидроксиде $\text{Ni}(\text{OH})_2$, растворимость которого значительно больше, чем растворимость NiS ($\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 8,7 \cdot 10^{-19}$). Иными словами, концентрация ионов Ni^{2+} в растворе оказывается недостаточной, чтобы превысить величину $\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$, следовательно, осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не образуется.

Разрушение комплекса за счет образования менее диссоциирующего комплексного иона происходит, например, при добавлении сильной кислоты к раствору, содержащему комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, – при этом образуется более прочный ион аммония NH_4^+ :



Примером разрушения комплексных ионов при окислительно-восстановительных реакциях может служить процесс получения золота из его цианидного комплекса:



В заключение следует отметить, что часто вместо величины $K_{\text{н}}$ рассматривают обратную ей величину $1/K_{\text{н}}$, которую называют *константой устойчивости* $K_{\text{уст}}$, или *константой образования* $K_{\text{обр}}$ комплексного иона. Ясно, что чем больше $K_{\text{уст}}$, тем более устойчив соответствующий комплексный ион.

12.4. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений

Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг комплексообразователя, при этом образуются, главным образом, следующие геометрические конфигурации:

Координационное
число

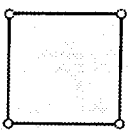
Геометрическая конфигурация

2

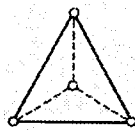


линейная

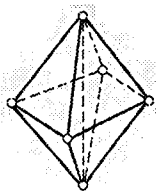
4



плоская квадратная



тетраэдрическая



Для тетраэдрической конфигурации все положения лигандов относительно центрального атома (т. е. комплексообразователя) эквивалентны, поэтому тетраэдрические комплексы не имеют изомеров. Для квадратной и октаэдрической конфигураций уже возможны изомеры. Например, комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ встречается в двух изомерных формах, отличающихся по цвету, растворимости, дипольному моменту, реакционной способности и способам получения. В одном из изомеров ионы хлора разделены центральным атомом (*транс*-изомер), а в другом они находятся рядом друг с другом, по одну сторону от центрального атома (*цис*-изомер, рис. 12.1).

Образование изомеров в случае октаэдрической конфигурации можно проиллюстрировать на примере комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (рис. 12.2).

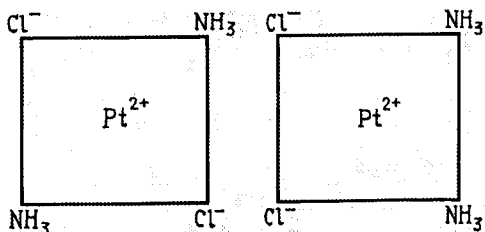


Рис. 12.1. Пространственное строение изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: слева – *транс*-изомер; справа – *цис*-изомер

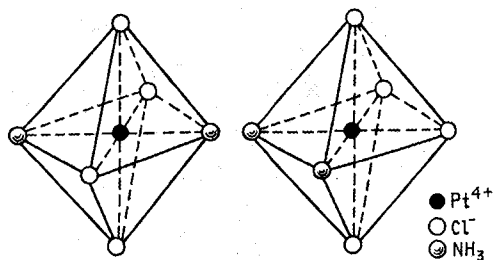
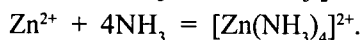
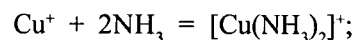


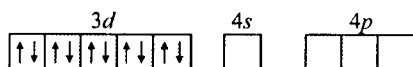
Рис. 12.2. Пространственное строение изомеров: слева – *транс*-изомер; справа – *цис*-изомер

12.5. Химическая связь в комплексных соединениях

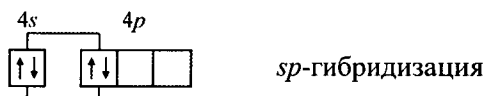
Согласно теории валентных связей, при образовании комплексов возникают донорно-акцепторные связи за счет неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексообразователя. Например:



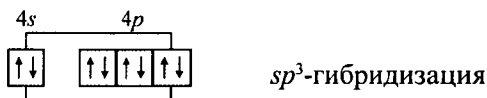
Ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют законченный третий электронный уровень, а в следующем, четвертом, уровне у них имеются свободные s - и p -орбитали:



В комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ две электронные пары молекул NH_3 занимают две sp -гибридные орбитали, следовательно, образуется *линейная* структура комплекса:



В комплексе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ четыре электронные пары занимают четыре sp^3 -гибридные орбитали, следовательно, комплекс имеет *тетраэдрическое* строение:



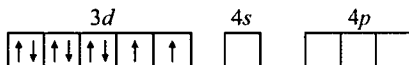
При образовании донорно-акцепторных связей в комплексах могут использоваться не только s - и p -орбитали, но и d -орбитали. В этом случае возникает гибридизация с участием d -орбиталей (таблица).

Вид гибридизации и структура комплекса определяются в основном электронным строением центрального иона, а также зави-

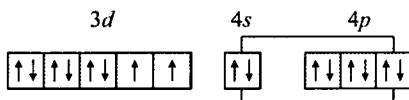
Виды гибридизации и соответствующие им структуры комплексов

Гибридизация	Структура	Ионы
sp	Линейная	Ag^+ , Au^+ , Cu^+
sp^3	Тетраэдрическая	Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{2+}
dsp^2	Плоская квадратная	Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+}
sp^3d^2	Октаэдрическая	Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+}

сят и от природы лигандов. Например, ион Ni^{2+} имеет конфигурацию внешнего электронного уровня d^8 :

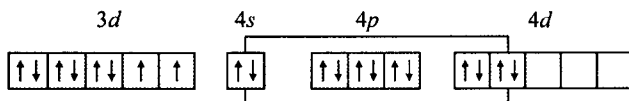


При образовании комплекса с ионами Cl^- , сравнительно слабо взаимодействующими с ионами Ni^{2+} (ибо ион Cl^- имеет большой радиус), электронные пары поступают на орбитали следующего электронного уровня:



sp^3 -гибридизация, тетраэдрическое строение

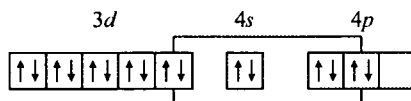
С молекулами NH_3 ион Ni^{2+} взаимодействует сильнее, чем с ионами Cl^- ; поэтому он присоединяет 6 молекул NH_3 , образуя ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, имеющий следующее строение:



sp^3d^2 -гибридизация, октаэдрическое строение

(Как и в предыдущем примере, в этом комплексе имеются неспаренные электроны, следовательно, оба комплекса обладают магнитными свойствами, т. е. они парамагнитны).

Еще более сильно ион Ni^{2+} взаимодействует с ионами CN^- . В этом случае происходит спаривание двух d -электронов иона Ni^{2+} , и образовавшаяся свободная ячейка заполняется электронной парой иона CN^- :



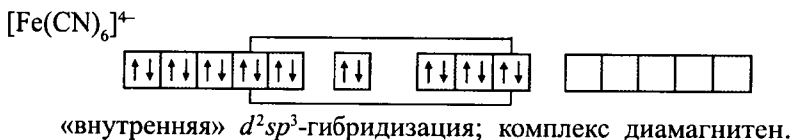
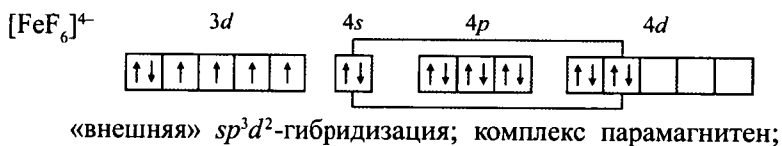
dsp^2 -гибридизация, плоское квадратное строение

(Поскольку в этом комплексе нет неспаренных электронов, то он, следовательно, не обладает магнитными свойствами, т. е. он диамагнитен).

Из рассмотренных примеров видно, что гибридизация с участием d -орбиталей может быть двух видов: с использованием внешних d -орбиталей ($4d$ в случае $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) и с использованием внутренних d -орбиталей ($3d$ для $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$).

В случае «внешней» гибридизации связь лигандов с комплексообразователями слабее, чем при наличии «внутренней» гибридизации. Поэтому один из лигандов сравнительно легко может отделиться от комплекса, предоставив свое место другой частице. Например, комплекс $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, в котором имеет место «внешняя» гибридизация, гораздо более реакционноспособен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, где гибридизация «внутренняя».

Примеры «внешней» и «внутренней» гибридизации:



12.6. Номенклатура комплексных соединений

Первым всегда называется анион, а потом катион, независимо от того, который из них является комплексным. Название аниона употребляется в именительном падеже, а название катиона — в родительном падеже.

При названии комплексного иона перечисляют все его составные части, начиная с последнего лиганда в направлении к комплексообразователю: первыми называют отрицательные ионы, прибавляя к их латинскому названию окончание — «о»: F^- — фторо-, Cl^- — хлоро-, Br^- — бром-, CN^- — циано-, SCN^- — ро-

дано-, или – *тиоциано-*, SO_4^{2-} – *сульфато-*, SO_3^{2-} – *сульфито-*, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – *оксалато-*, OH^- – *гидроксо-* и т. д.; затем называют молекулы воды, обозначая их словом *аква*; последними называют молекулы аммиака, обозначая аммиак словом *аммин*, или различные производные аммиака, употребляя обычные их названия: N_2H_4 – *гидразин*, CH_3NH_2 – *метиламин*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ – *этиламин*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – *пиридин* и т. д. При наличии нескольких одинаковых лигандов их количество указывается греческими числительными: 2 – *ди*, 3 – *три*, 4 – *тетра*, 5 – *пента*, 6 – *гекса*, 7 – *гепта*, 8 – *окта* и т. д. Последним называют комплексообразователь и отмечают его степень окисления. Название комплексообразователя зависит от того, является ли данный комплексный ион *катионом* или *анионом*:

1) Если комплексный ион является *катионом*, то комплексообразователю дается обычное русское название данного элемента, а после него в скобках римской цифрой указывается степень окисления. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ – хлорид динитритотетраамминкобальта (III).

2) Если комплексный ион является *анионом*, то название комплексообразователя производится от латинского названия этого элемента, причем добавляется окончание *ат*, а после названия в скобках римской цифрой указывается степень окисления комплексообразователя. Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

3) При названии комплексных *неэлектролитов* (электронейтральных комплексных соединений) степень окисления комплексообразователя не указывается. Например,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитритотриамминкобальт,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлордиамминплатина и т. д.

В заключение следует отметить огромное значение комплексных соединений. В настоящее время науке известно больше комплексных соединений, чем таких, которые называются простыми.

Минералы окружающей нас природы, а также сложнейшие химические вещества животного организма и растений в большинстве своем представляют собой комплексные соединения. Например, как отмечалось выше, гемоглобин (красящее вещество крови, переносчик кислорода) является комплексным соединением

железа, а хлорофилл (зеленый пигмент растений, катализирующий процесс ассимиляции CO_2) – это комплексное соединение магния.

Комплексные соединения широко применяются в современной химии и химической технологии. Ими пользуются для получения химически чистых металлов: платины, золота, родия, иридия, урана, церия, циркония и др. Их применяют в аналитической химии для быстрого обнаружения того или иного элемента и количественного отделения его от других.

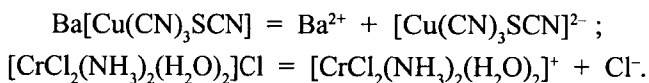
Комплексные соединения имеют большое значение не только для практической химии и технологии, но и с теоретической точки зрения. Изучение их строения и свойств заставило пересмотреть некоторые уже установившиеся понятия в химии и привело к открытию новых закономерностей.

Задания к главе 12

12.1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:

а) $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{CN})_3\text{SCN}]$; б) $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$; в) $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$.

Решение. В первых двух комплексных соединениях внешнюю координационную сферу составляют соответственно катион Ba^{2+} и анион Cl^- , которые в растворах легко отщепляются от комплексных ионов:



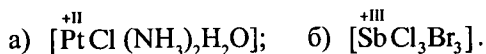
Таким образом, заряды комплексных ионов равны соответственно -2 и $+1$.

Третье вещество является нейтральным комплексным соединением (неэлектролитом), поскольку оно состоит только из внутренней координационной сферы.

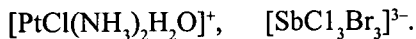
Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме степени окисления комплексообразователя и зарядов координированных вокруг него ионов-лигандов. Учитывая, что лигандами в рассматриваемых соединениях служат однозарядные анионы CN^- , SCN^- , Cl^- и нейтральные молекулы H_2O и NH_3 , получаем, что комплексообразователями являются соответственно Cu (II),

Cr (III) и Pd (II). Число лигандов (в данном примере моноденатных, т. е. занимающих одно координационное место) определяет значение координационного числа комплексообразователя, которое равно соответственно 4; 6 и 4.

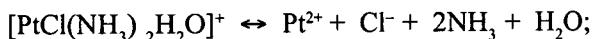
12.2. Определите величину и знак заряда комплексных ионов и составьте выражения их констант нестойкости:



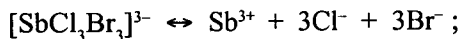
Решение. Так как комплексообразователями в рассматриваемых соединениях являются Pt (II) и Sb (III), а лигандами – анионы Cl^- , Br^- и молекулы H_2O и NH_3 , то заряды комплексных ионов равны соответственно +1 и –3:



Константа нестойкости $K_{\text{н}}$ по своему физическому смыслу является константой равновесия применительно к процессу диссоциации комплексного иона. Следовательно, в нашем случае имеем:



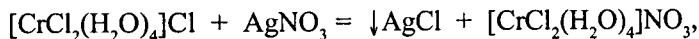
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Pt}^{2+}][\text{Cl}^-][\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]}{[[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}]^+]}$$



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Sb}^{3+}][\text{Cl}^-]^3[\text{Br}^-]^3}{[[\text{SbCl}_3\text{Br}_3]^{3-}]}$$

12.3. На осаждение хлорид-ионов из раствора хлорида тетрааквадихлорохрома (III) израсходовано 2 л 1 н. раствора нитрата серебра. Вычислите, сколько граммов комплексной соли содержалось в растворе.

Решение. Согласно уравнению реакции

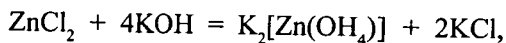


на осаждение хлорид-ионов из 1 моля комплексной соли расходуется 1 моль нитрата серебра AgNO_3 , а по условию задачи израсходовано 2 л 1 н. раствора AgNO_3 , т. е. 2 моля AgNO_3 , следова-

тельно, в реакцию вступило также 2 моля комплексной соли, т. е. $2 \cdot 230,5 = 461$ г $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$.

12.4. Рассчитайте объем (мл) 40%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1,4$ г/мл), необходимый для перевода в гидроксокомплекс (координационное число 4) 0,3 молей хлорида цинка.

Решение. Согласно уравнению реакции



на 1 моль ZnCl_2 расходуется 4 моля KOH , следовательно, на 0,3 моля ZnCl_2 потребуется $0,3 \cdot 4 = 1,2$ моля KOH , т. е. $1,2 \cdot 56 = 67,2$ г KOH .

Вычислим, в каком объеме (мл) 40%-ного раствора KOH ($\rho = 1,4$ г/мл) содержится 67,2 г KOH .

Масса m растворенного вещества равна произведению объема V раствора на его плотность ρ и процентное содержание C раствора:

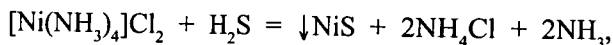
$$m = V\rho C, \quad \text{откуда} \quad V = \frac{m}{\rho C}.$$

Таким образом,

$$V = \frac{67,2}{1,4 \cdot 0,4} = 120 \text{ мл.}$$

12.5. Рассчитайте, сколько литров сероводорода (н. у.) необходимо для осаждения сульфида никеля (II) из одного литра 3 M раствора хлорида тетрааммин-никеля (II).

Решение. Согласно уравнению реакции



на разрушение 1 моля комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ расходуется 22,4 л H_2S (н. у.), а по условию задачи в реакции участвует 1 л трехмольного раствора этого комплекса, т. е. 3 моля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Таким образом, для осаждения сульфида NiS из трех молей $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ потребуется $3 \cdot 22,4 = 67,2$ л H_2S .

12.6. Составьте координационную формулу комплексного соединения исходя из его эмпирической формулы $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Укажите число атомов во внутренней сфере комплекса.

Решение. Наиболее энергичными комплексообразователями являются прежде всего d -элементы; в нашем примере это – хром, находящийся в степени окисления +III, следовательно, его коор-

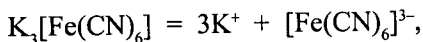
динационное число равно шести*. Лигандами являются две молекулы аммиака и четыре аниона SCN^- , которые обуславливают заряд комплексного иона -1 , а на внешней сфере находится катион NH_4^+ : $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Таким образом, число атомов во внутренней сфере данного комплекса равно 21.

12.7. Составьте эмпирическую формулу комплексного соединения по его координационной формуле $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$. Укажите число молекул, входящих в состав эмпирической формулы.

Решение. Исходными молекулами, из которых образовано данное комплексное соединение, являются прежде всего две молекулы аммиака NH_3 и четыре молекулы воды H_2O , вошедшие в состав внутренней сферы комплекса. Выступающий в роли комплексообразователя катион хрома Cr^{3+} образует с тремя анионами Cl^- молекулу хлорида хрома (III). Таким образом, эмпирическая формула данного комплексного соединения составлена из семи нейтральных молекул: $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

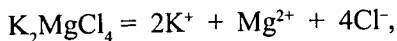
12.8. Найдите максимальное значение изотонического коэффициента Вант-Гоффа (диссоциацией комплексной частицы пренебречь) для растворов следующих соединений: гексацианоферрат (III) калия и двойная соль K_2MgCl_4 .

Решение. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа i равен отношению суммарного числа частиц в растворе (молекул и ионов) к исходному числу молекул. Одна молекула гексацианоферрата (III) калия диссоциирует с образованием трех катионов калия и одного комплексного аниона:



следовательно, $i = 4$.

Молекула двойной соли распадается в растворе на все составляющие ее простые ионы:



следовательно, $i = 7$.

12.9. Составьте координационную формулу комплексного соединения, исходя из его эмпирической формулы $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Укажите число атомов во внутренней сфере комплекса.

(Ответ: 9)

* Согласно приближенному правилу, координационное число равно удвоенному значению степени окисления комплексообразователя.

12.10. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений: хлорида аквапентаамминкобальта (III) и дихлоротетранитритоплатината (IV) калия. Укажите число атомов в молекуле комплексного соединения.

(Ответ: 27 и 17)

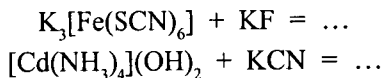
12.11. Составьте эмпирическую формулу комплексного соединения по его координационной формуле $K[Pt(NH_3)Cl_5]$. Укажите число молекул, входящих в состав эмпирической формулы.

(Ответ: 3)

12.12. Найдите максимальное значение изотонического коэффициента Вант-Гоффа (диссоциацией комплексной частицы пренебречь) для растворов следующих соединений: гидроксида гексаамминникеля (II) и двойной соли $NH_4Ti(SO_4)_2$.

(Ответ: 3 и 4)

12.13. Закончите уравнения реакций внутрисферного замещения лигандов, приведенных ниже, где второй реагент взят в избытке. Укажите сумму коэффициентов уравнения.



(Ответ: 14 и 12)

12.14. Составьте уравнения реакций между указанными ниже веществами, зная, что комплексная частица в процессе реакции разрушается. Укажите сумму коэффициентов уравнения.

Сульфат тетраамминмеди (II) + сульфид натрия = ...

Тетрагидроксоцинкат калия + соляная кислота = ...

(Ответ: 8 и 12)

12.15. Составьте уравнения реакций между указанными ниже веществами. Рассчитайте эквивалент окислителя.

Гексафтороцирконат (IV) калия + натрий = цирконий + ...

Дицианоаурат (I) натрия + цинк = золото + ...

(Ответ: 71 и 272)

12.16. При растворении рутения в царской водке образуется гексахлорорутениевая кислота (степень окисления рутения равна +IV), оксид азота (II) и вода. Составьте молекулярное уравнение реакции. Укажите сумму коэффициентов правой части уравнения.

(Ответ: 15)

12.17. При пропускании через раствор хлорида диамминсеребра (I) 22,4 л сероводорода (н. у.) выпало в осадок 110,7 г сульфида серебра. Сколько литров сероводорода вступило в реакцию?

(Ответ: 10 л)

12.18. Сколько литров аммиака (н. у.) потребуется для превращения 5,47 г гидроксида меди (II) в гидроксид тетраамминмеди (II)?

(Ответ: 5 л)

12.19. Сколько граммов комплексной соли образуется при обработке суспензии, содержащей 118,1 г иодида серебра, избытком раствора цианида калия?

(Ответ: 100 г)

12.20. Вычислите степень диссоциации (%) для 0,1 М раствора гексацианоферрата (III) калия, если изотонический коэффициент Вант-Гоффа равен 2,95.

(Ответ: 65 %)

ГЛАВА 13

ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как отмечалось ранее (гл. 7), элементы 2-го и 3-го периодов Д. И. Менделеев назвал *типическими*, так как они входят в главные подгруппы, и их свойства типичны для элементов, располагающихся под ними. В пределах каждого малого периода по мере увеличения атомной массы химические свойства типичных элементов закономерно изменяются: происходит постепенное ослабление металлических и усиление неметаллических свойств. Что же касается *d*- и *f*-элементов, расположенных в больших периодах и занимающих среднее положение между *s*- и *p*-элементами, то они фактически прерывают постепенное изменение свойств, присущее типическим элементам, и как бы осуществляют переход от типических металлов к типическим неметаллам, за что их и называют *переходными элементами** (или *переходными металлами*, поскольку все эти элементы обладают свойствами, характерными для металлов).

В отличие от типических элементов, у переходных металлов валентными являются не только электроны внешнего уровня, но и электроны, а также вакантные орбитали $(n - 1)d$ - и $(n - 2)f$ -подуровней, благодаря чему обеспечивается большое разнообразие степеней окисления и ярко выраженная склонность переходных металлов к образованию комплексных соединений. Застройка электронами внутренних электронных орбиталей (без существенного изменения числа электронов на внешней орбитали) приводит к меньшему различию в химических свойствах переходных элементов по сравнению с типическими элементами (особенно близкими химическими свойствами обладают *f*-элементы).

Существенное влияние на химические свойства переходных металлов оказывают две противоположные тенденции: с одной стороны, по мере увеличения числа электронов на внутренних *d*- и *f*-подуровнях возрастает экранирование внешних *ns*-электронов, и, следовательно, их связь с ядром ослабляется, но, с другой стороны, рост числа электронов на внутренних уровнях приводит

* В отличие от типических элементов, образующих *главные* подгруппы периодической системы, переходные элементы образуют *побочные* подгруппы этой системы.

к уменьшению атомного радиуса, что наиболее характерно для лантаноидов (явление, получившее название «лантаноидное сжатие»). В результате наложения этих двух противоположных эффектов металлические свойства у *d*- и *f*-элементов выражены менее ярко, чем у щелочных и щелочноземельных металлов.

13.1. Подгруппа цинка

Побочную подгруппу II группы периодической системы составляют элементы цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg, которые расположены в серединах больших периодов и являются последними *d*-элементами этих периодов.

Все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет, диамагнитны, имеют относительно низкие температуры плавления и кипения, образуют сплавы со многими металлами. Некоторые свойства этих металлов приведены в табл. 13.1.

Наличие на внешнем электронном уровне двух *s*-электронов обуславливает сходство этих элементов с элементами главной подгруппы (в частности, степень окисления элементов подгруппы цинка в различных соединениях равна +II). Однако между элементами этих двух подгрупп имеется и существенное различие: у элементов главной подгруппы предвнешний электронный уровень содержит 8 электронов, а у элементов подгруппы цинка – 18 электронов.

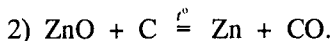
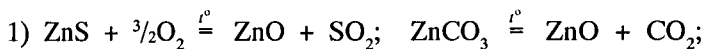
Восстановительные свойства элементов подгруппы цинка выражены значительно слабее, чем у элементов главной подгруппы, в отличие от которых цинк, кадмий и ртуть не образуют устойчивых пероксидов, гидридов и нитридов. Характерной особенностью элементов подгруппы цинка является их склонность к комплексообразованию.

Таблица 13.1. Некоторые свойства элементов подгруппы цинка

Элемент	Zn	Cd	Hg
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	$4s^24p^64d^{10}5s^2$	$5s^25p^65d^{10}6s^2$
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Плотность, г/см ³	7,13	8,65	13,55
Температура плавления, °С	419,5	321,0	-38,9
Температура кипения, °С	906	767	356,7
Стандартный электродный потенциал процесса $\text{Э}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Э}$, В	-0,76	-0,40	0,85

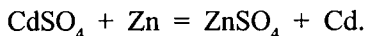
ЦИНК и КАДМИЙ. Содержание цинка в земной коре составляет приблизительно 0,01 %. Главными природными соединениями цинка являются *сфалерит* (цинковая обманка) ZnS и *галмей* ZnCO_3 .

Получение металлического цинка заключается в восстановлении оксида ZnO углеродом (коксом):

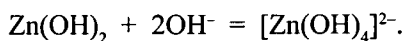


Кроме того, цинк получают также *электролитическим* способом. Для этого цинковую руду обрабатывают серной кислотой и полученный раствор сульфата цинка подвергают электролизу. При этом на катоде выделяется металлический цинк ($\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$), а на аноде – кислород ($2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$).

В отличие от цинка, кадмий является довольно редким элементом (содержание его в земной коре составляет около 10^{-5} %), и самостоятельных руд он не образует. Чаще всего кадмий входит в состав цинковых руд, особенно ZnS . Из отходов цинкового производства, обработанных серной кислотой, металлический кадмий выделяют цинком:

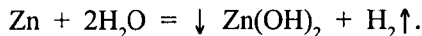


В воде оба металла нерастворимы, так как при взаимодействии с водой их поверхность покрывается труднорастворимым слоем гидроксида. Однако цинк (в отличие от кадмия) растворяется в растворе щелочи, вытесняя при этом из воды газообразный водород. Механизм растворения цинка в растворе щелочи можно представить следующим образом. Вначале растворяется гидроксидная пленка, так как гидроксид цинка имеет амфотерный характер:

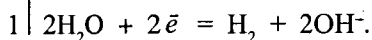
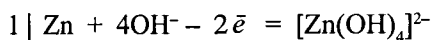
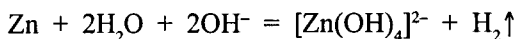


тетрагидроксоцинкат-ион

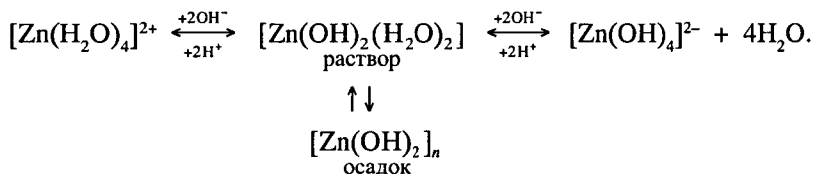
А затем металлический цинк взаимодействует с водой:



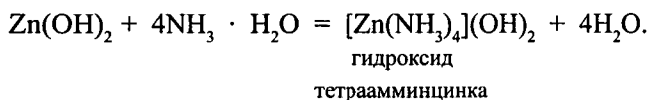
Суммируя эти процессы, получим:



Учитывая, что координационное число иона Zn^{2+} равно четырем, амфотерные свойства гидроксида $Zn(OH)_2$ можно описать с помощью следующей схемы:



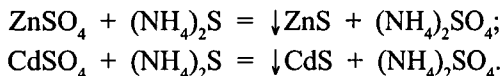
Гидроксиды цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака с образованием комплексных ионов. Например:



Аналогично идет процесс растворения $Cd(OH)_2$, однако комплексный ион цинка более устойчив, что подтверждается значениями соответствующих констант нестойкости:

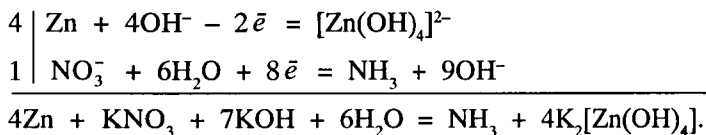
$$K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}; \quad K_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-8}.$$

Сульфиды цинка и кадмия не растворимы в воде:



Сульфид цинка ZnS не растворяется в растворах слабых кислот (CH_3COOH), но растворяется в растворах сильных кислот ($HCl_{разб}$). Сульфид кадмия вообще не растворим в кислотах.

Для металлического цинка очень характерно проявление сильных восстановительных свойств в условиях щелочной среды. Например, нитрат-ион восстанавливается цинком до аммиака:



Цинк применяется для нанесения покрытий на железные и стальные изделия с целью защиты их от коррозии; для изготовления сплавов с алюминием, медью и магнием; для изготовления гальванических элементов.

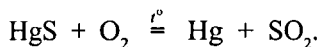
Кадмий сильно поглощает медленные нейтроны, поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Используется кадмий также в щелочных аккумуляторах и для получения легкоплавких сплавов. Сплавы кадмия с медью (кадмиевая бронза) служат для изготовления телеграфных, телефонных и троллейбусных проводов, так как эти сплавы обладают большей прочностью и износостойкостью, чем медь.

Подобно цинку, кадмий используется для покрытий стальных изделий (в морской воде и в некоторых других условиях кадмирование более эффективно, чем цинкование).

Все растворимые в воде соединения кадмия ядовиты.

РТУТЬ. Содержание ртути в земной коре составляет всего лишь 10^{-6} %. Ртуть изредка встречается в самородном виде (в виде вкраплений в горные породы). Главным природным соединением ртути является красный сульфид HgS (*киноварь*).

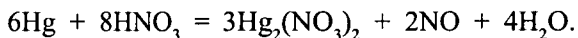
Металлическую ртуть получают путем обжига руды, при этом ртуть выделяется в виде паров, которые конденсируются в охлажденном приемнике:



Ртуть — единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна. Например, соляная и разбавленная серная кислоты, а также щелочи не действуют на ртуть; она легко растворяется в азотной кислоте и в концентрированной серной кислоте при нагревании.

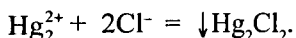
В своих соединениях ртуть двухвалентна, но существуют соединения, в которых она формально одновалентна, например в каломели Hg_2Cl_2 . Однако в действительности молекулы этой соли содержат сложные ионы Hg_2^{2+} , в которых атомы ртути соединены между собой ковалентной связью: $-\text{Hg} - \text{Hg}-$. Например, при действии разбавленной азотной кислоты на избыток ртути образуется нитрат ртути (I):



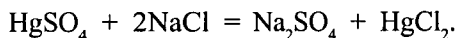
Если же подействовать на избыток ртути горячей концентрированной азотной кислотой, то образуется нитрат ртути (II):



Оба нитрата ртути, в отличие от каломели Hg_2Cl_2 , хорошо растворимы в воде. Каломель получают действием соляной кислоты (или хлорида натрия) на растворимые соли ртути (I):



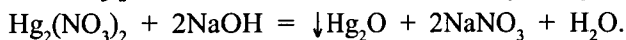
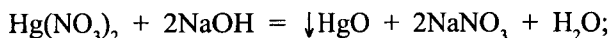
Хлорид ртути (II), сулему HgCl_2 получают либо непосредственным взаимодействием ртути с хлором, либо нагревая сульфат ртути (II) с хлоридом натрия:



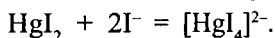
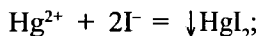
Сулема – одна из немногих слабодиссоциирующих солей (водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока). Разбавленные растворы сулемы используются в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство.

На воздухе ртуть при обычной температуре не окисляется, но при нагревании образует с кислородом воздуха красный оксид HgO , который при более сильном нагревании снова распадается на ртуть и кислород.

Гидроксиды ртути очень неустойчивы: разлагаются на оксид и воду уже в момент своего образования, поэтому щелочь осаждает из раствора солей ртути соответствующие оксиды:

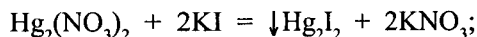


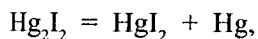
Подобно цинку и кадмию, ртуть склонна к образованию комплексных соединений. Так, если к раствору нитрата ртути (II) прилить небольшое количество раствора KI , то выпадает красный осадок иодида ртути HgI_2 , который растворяется в избытке KI за счет образования комплексного соединения:



тетраиодомеркурат-ион

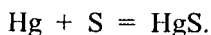
При действии избытка KI на раствор нитрата ртути (I) сначала выпадает желтый осадок иодида ртути (I), который сразу же распадается с образованием ртути (II) и металлической ртути:





т. е. протекает реакция диспропорционирования.

Ртуть легко взаимодействует с порошкообразной серой, образуя очень прочное соединение – сульфид ртути:



Эту реакцию используют для связывания разлитой ртути: место, где предполагают наличие разлитой ртути, посыпают порошком серы.

Металлическая ртуть применяется в различных приборах, таких, как регуляторы давления, кварцевые лампы, термометры, диффузионные вакуумные насосы и др. Ртуть применяют в химической промышленности в качестве катода («—») при электролизе раствора NaCl, а также как катализатор при получении многих органических веществ.

Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые сплавы (амальгамы), на чем основано отделение золота от неметаллических примесей.

Пары ртути и все ее растворимые соединения очень ядовиты.

13.2. Подгруппа меди

Побочную подгруппу I группы периодической системы составляют элементы медь Cu, серебро Ag и золото Au, расположенные в середине больших периодов. У атомов этих элементов завершается застройка электронами *d*-подуровня предвнешнего уровня за счет «провала» на него одного *s*-электрона с внешнего уровня (табл. 13.2).

Таблица 13.2. Некоторые свойства элементов подгруппы меди

Элемент	Cu	Ag	Au
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	$5s^25p^65d^{10}6s^1$
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Плотность, г/см ³	8,96	10,5	19,3
Температура плавления, °C	1083	960,5	1063
Температура кипения, °C	2543	2167	2880
Стандартный электродный потенциал процесса $\text{Э}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Э}, \text{В}$	0,52	0,80	1,69

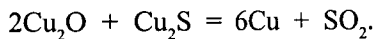
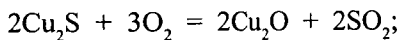
В отличие от элементов подгруппы цинка, 18-электронный предвнешний уровень у атомов меди, серебра и золота еще не вполне стабилен и поэтому способен к частичной потере электронов. Так, медь наряду со степенью окисления +I может проявлять и степень окисления +II, которая для меди даже более характерна. Степень окисления серебра в большинстве его соединений равна +I (однако известны и соединения со степенью окисления серебра +II и +III). Для золота более характерна степень окисления +III, чем +I.

Радиусы атомов меди, серебра и золота меньше радиусов атомов щелочных металлов (причина этого рассмотрена выше при описании свойств элементов подгруппы цинка). Поэтому медь, серебро и золото имеют значительно бóльшую плотность, а также бóльшие значения энергии ионизации и температуры плавления. Все они расположены в ряду напряжений после водорода, т. е. относятся к числу малоактивных металлов. Они с трудом окисляются, не разлагают воду; их гидроксиды являются сравнительно слабыми основаниями.

Металлы группы меди окрашены: медь в медно-красный, серебро в серебристо-белый, золото в золотисто-желтый цвет. Это – вязкие, ковкие и тягучие металлы (легко протягиваются, прокатываются и штампуются); они имеют высокую электро- и теплопроводность, они диамагнитны, легко образуют сплавы как между собой, так и с другими химическими элементами.

МЕДЬ. Содержание меди в земной коре составляет приблизительно 0,01 %, причем медь чаще других металлов встречается в самородном состоянии. Важнейшие минералы меди – халькопирит, или медный колчедан CuFeS_2 , и халькозин, или медный блеск CuS . Реже встречаются минералы куприт Cu_2O и малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Из сульфидных руд выплавляют приблизительно 80% всей добываемой меди. Основным продуктом плавки является жидкий *штейн* – Cu_2S с примесью FeS . Штейн обжигают в конвертере и получают *черновую медь*:



Очищают медь электролитическим *рафинированием*. Электролитом служит раствор сульфата меди, анодом – медные болванки

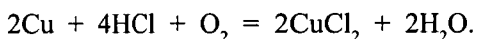
черновой меди, а катодом – пластинки чистой меди. При пропускании электрического тока через электролит медь анода растворяется, а на катоде выделяется чистая медь.

В сухом воздухе медь покрывается пленкой оксидов, которая защищает медь от дальнейшего окисления. При нагревании меди на воздухе в интервале температур 200...375 °С образуется черный оксид меди (II) CuO, а при более высокой температуре под слоем этого оксида образуется пленка красного оксида меди (I) Cu₂O.

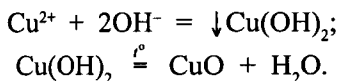
В присутствии влаги и углекислого газа поверхность меди покрывается зеленоватым налетом основной соли (CuOH)₂CO₃.

При обычной температуре медь взаимодействует с галогенами, а при нагревании – с серой, образуя соответственно соли CuΓ₂ и CuS.

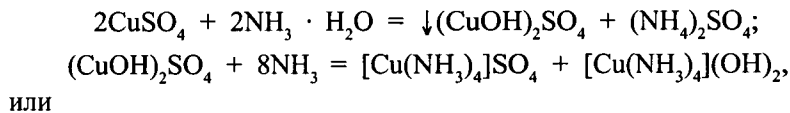
Соляная и разбавленная серная кислоты на медь не действуют, однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей:



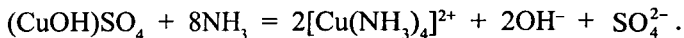
Наиболее устойчивыми являются соединения меди (II). При действии щелочей на растворы солей меди (II) выпадает голубой студенистый осадок гидроксида, который уже при слабом нагревании разлагается с образованием черного оксида меди:



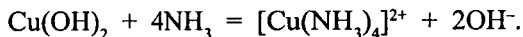
Если к раствору сульфата меди (II) прилить раствор аммиака, то выпадает голубой осадок основной соли, который легко растворяется в избытке аммиака с образованием комплексных ионов:



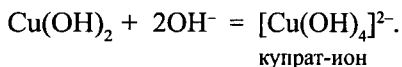
или



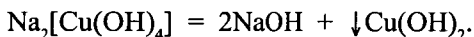
Комплексные ионы образуются и при растворении осадка гидроксида меди в аммиаке:



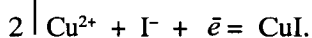
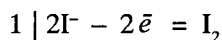
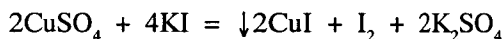
Осадок гидроксида меди растворяется также в очень концентрированных растворах щелочи с образованием *купратов*, т. е. солей, содержащих комплексный анион:



Купраты очень нестойки и при разбавлении щелочных растворов водой разлагаются:



Нерастворимыми солями меди (II) являются сульфид CuS , карбонат (основной карбонат) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, оксалат CuC_2O_4 и фосфат $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Под действием восстановителей соли меди (II) могут восстанавливаться до соли меди (I):



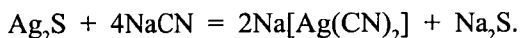
Устойчивыми соединениями меди (I) являются, как правило, либо нерастворимые (Cu_2S , Cu_2O , CuI), либо комплексные ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$ и др.).

Медь широко применяется в народном хозяйстве. Особенно много ее идет на изготовление электрических проводов и для производства различных сплавов: бронзы (сплав меди с оловом), латуни (сплав меди с цинком), мельхиора (сплав меди с никелем) и др. Сплавы меди применяют для изготовления различной аппаратуры, деталей машин и инструментов, а также художественно-промышленных изделий.

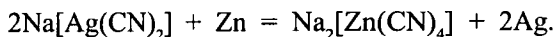
Медь относится к *микроэлементам*, которые содержатся в очень малых количествах в организме растений, животных и человека. Микроэлементы имеют большое значение для нормальной жизнедеятельности организмов. Соединения меди, бора, марганца, цинка, кобальта, молибдена увеличивают урожайность сельскохозяйственных культур и повышают их сопротивляемость к различным заболеваниям.

СЕРЕБРО. Содержание серебра в земной коре составляет всего лишь 10^{-5} %. В природе серебро встречается как в самородном состоянии, так и в соединениях, главным из которых является *серебряный блеск*, или *аргентит* Ag_2S , находящийся в виде примеси в медных, свинцовых и других рудах.

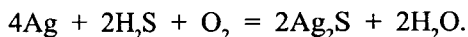
Одним из методов получения серебра является обработка измельченной породы раствором цианида натрия, в результате чего образуется растворимая в воде комплексная соль серебра $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$:



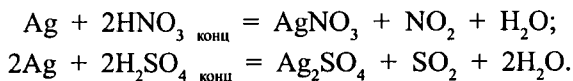
Из полученного раствора серебро вытесняют цинком:



Кислород не окисляет серебро даже при нагревании. Серебряные предметы чернеют под воздействием находящегося в воздухе сероводорода; на поверхности образуется черный налет сульфида серебра:



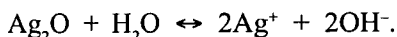
В отличие от золота серебро растворяется в кислотах-окислителях:



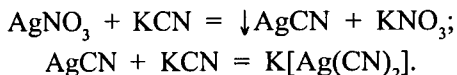
При действии щелочи на раствор соли серебра образуется не гидроксид AgOH , а оксид Ag_2O , так как AgOH распадается на оксид серебра и воду:



Ag_2O очень мало растворим в воде, однако придает ей щелочную реакцию. Очевидно, в растворе содержится гидроксид AgOH , являющийся сильным основанием:

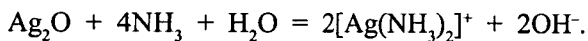


Серебро обладает большой склонностью к комплексообразованию. Если к раствору нитрата серебра прибавить избыток цианида калия, то образуется комплексная соль $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$:



Многие труднорастворимые соединения серебра легко растворяются в водном растворе аммиака, образуя комплексные соединения, например:





Серебро используется для покрытия радиодеталей (в целях повышения их электропроводности и устойчивости к коррозии). Сплавы серебра с медью служат для изготовления ювелирных и бытовых изделий, монет, химической посуды и медицинских инструментов.

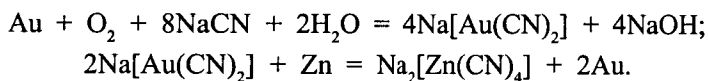
Из солей серебра большое практическое значение имеет нитрат серебра AgNO_3 . Его применяют в зеркальном производстве, в гальванотехнике, как исходный продукт для получения других соединений серебра. Хлорид и бромид серебра способны разлагаться под действием света с выделением металлического серебра, поэтому их используют для изготовления различных фотоматериалов.

ЗОЛОТО. Содержание золота в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-7} \%$. В природе золото встречается большей частью в самородном состоянии (в виде вкраплений в кварце или мелких зерен в кварцевом песке) и в виде теллуридов золота или двойных теллуридов золота и серебра.

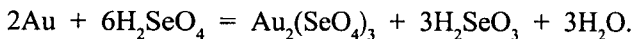
Из концентратов золотоносных руд золото извлекают амальгамированием, цианированием, а также с помощью хлорной воды или царской водки.

При нагревании амальгамы золота и серебра выше 357°C (точка кипения ртути) ртуть отгоняется и накапливается в конденсаторах, а золото и серебро полностью остаются в дистилляционном аппарате.

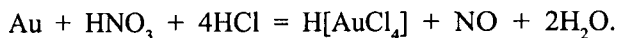
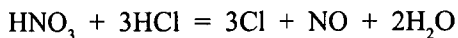
Лучшим методом отделения золота от пустой породы является цианидный метод, по которому золото растворяют в растворе NaCN в присутствии кислорода, а потом из полученного комплекса вытесняют золото металлическим цинком:



Золото — один из наименее активных металлов; в электрохимическом ряду напряжений металлов оно занимает последнее место. Золото растворяется в «царской водке» (смесь 1 объема концентрированной азотной кислоты и 3 объемов концентрированной соляной кислоты), в хлорной воде, в растворах цианидов щелочных металлов, продуваемых воздухом, а также при нагревании в 98%-ном растворе селеновой кислоты H_2SeO_4 :



Растворение золота в царской водке протекает в две стадии. Вначале азотная кислота окисляет соляную кислоту до атомарного хлора, который затем окисляет золото до степени окисления +III с образованием комплексной золотохлористоводородной кислоты $\text{H[AuCl}_4\text{]}$:



Золотохлористоводородная кислота кристаллизуется в виде светло-желтых игл состава $\text{H[AuCl}_4\text{]} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и является обычным продажным препаратом золота. Если на раствор этой кислоты подействовать щелочью, то выпадает осадок гидроксида золота (III) Au(OH)_3 , который называют *золотой кислотой*, поскольку этот гидроксид обладает кислотными свойствами и образует соли.

Наиболее устойчивыми соединениями являются соединения золота (III). Простые соединения золота (I) малоустойчивы и быстро разлагаются водой:



Координационные соединения золота (I), например $\text{Me[Au(CN)}_2\text{]}$, устойчивы в водных растворах.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота.

Золото является главным валютным металлом большинства стран. Ввиду мягкости золото употребляется в сплавах, обычно с медью, серебром и платиной. Различные золотые изделия изготавливают обычно из сплава золота с медью, содержащего чаще всего 58,3 % золота (583-я проба)*. Этот сплав менее ковкий и более тверд, чем чистое золото.

Металлическое золото и его сплавы применяют для изготовления лабораторных приборов, деталей аппаратов, используемых в физико-химических исследованиях, а также для покрытия различных предметов, изготовленных из стекла, фарфора или металла.

* *Проба*, которая ставится на изделии в виде клейма, показывает, сколько единиц массы драгоценного металла содержится в 1000 единицах массы сплава.

13.3. Семейство железа

Побочную подгруппу VIII группы периодической системы составляют элементы железо Fe, кобальт Co, никель Ni, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt, которые расположены в трех триадах. Эти переходные металлы группируют по общим химическим свойствам в *семейство железа* (Fe, Co, Ni) и в *подгруппу платины* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Атомы элементов семейства железа имеют на внешнем электронном уровне по два электрона, которые они отдают в химических реакциях. Кроме этого, в образовании химических связей участвуют и электроны *d*-подуровня предвнешнего уровня. В своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степень окисления +II и +III. В табл. 13.3 приведены наиболее важные константы элементов семейства железа.

Металлические железо, кобальт и никель получают восстановлением их оксидов водородом, углеродом, оксидом углерода (II), алюминием, кремнием, бором или другими восстановителями при нагревании. В промышленности их не получают в чистом виде, а только в виде сплавов.

В чистом виде металлические железо, кобальт и никель получают термическим разложением карбониллов $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ или электролитическим путем.

Координационные соединения железа (II) и (III), кобальта (III) и никеля (II) достаточно устойчивы, а простые соединения железа (II), кобальта (I) и никеля (I) гораздо менее устойчивы и имеют восстановительный характер. В состоянии высших степеней окисления соединения металлов семейства железа проявляют окислительные свойства.

Таблица 13.3. Некоторые свойства элементов семейства железа

Элемент	Fe	Co	Ni
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^23p^63d^64s^2$	$3s^23p^63d^74s^2$	$3s^23p^63d^84s^2$
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Плотность, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Температура плавления, °C	1539	1494	1455
Температура кипения, °C	2870	2960	2900
Стандартный электродный потенциал процесса $\text{Э}^+ + \bar{e} = \text{Э}$, В	-0,44	-0,28	-0,25

С химической точки зрения кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо, и проявляют стойкость к коррозии (при обычной температуре) на воздухе, в воде и в различных растворах. Разбавленные кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель – при нагревании; концентрированная азотная кислота пассивирует эти металлы.

При нагревании металлы семейства железа реагируют с кислородом (железо окисляется уже при обычной температуре), парами воды, галогенами, серой, фосфором, мышьяком, кремнием, углеродом и бором.

В компактном состоянии железо, кобальт и никель представляют собой ферромагнитные серебристо-серые тугоплавкие металлы, обладающие превосходными механическими свойствами: большой механической прочностью и способностью прокатываться, протягиваться и штамповаться. Сами металлы и их сплавы (чугуны, стали и др.) – очень важные конструкционные материалы современной техники.

ЖЕЛЕЗО. Содержание железа в земной коре составляет 5,1 % (самый распространенный после алюминия металл). В свободном состоянии железо находят только в метеоритах. Основными рудами железа являются магнитный железняк, или магнетит Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шпатовый железняк, или сидерит FeCO_3 , и железный колчедан, или пирит FeS_2 . Пирит FeS_2 редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы (он применяется в качестве исходного сырья в производстве серной кислоты).

При переработке железных руд получается **чугун** – сплав железа с углеродом, содержащий от 1,7 до 5 % углерода и примеси серы, кремния, фосфора, марганца и некоторых других элементов. Благодаря высокому содержанию углерода чугун не обладает ковкостью и тягучестью. В отличие от чугуна железоуглеродистый сплав, содержащий менее 1,7 % углерода, прочен, тверд и эластичен; его можно ковать, прокатывать и т. д.; такой сплав называется **сталью**. В зависимости от содержания углерода сталь подразделяют на два вида: твердая сталь (0,2...1,7 % углерода) и мягкая сталь (менее 0,2 % углерода).

ДОМЕННЫЙ ПРОЦЕСС. Выплавка чугуна производится в доменных печах (*домнах*). Схема химических реакций, протекающих в различных частях доменной печи, представлена на рис. 13.1.

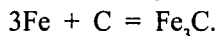
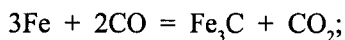
В доменную печь через верхнее отверстие – *колошник* – загружают *шихту*, которая состоит из чередующихся слоев руды, кокса и флюсов. Кокс служит источником теплоты, необходимой для процесса восстановления руды; из него же образуется оксид углерода (II), играющий роль восстановителя. Флюсы необходимы для превращения находящейся в руде пустой породы (кремнезем, глина) в легкоплавкие соединения – *шлаки*.

В нижней части домны, куда поступает воздух, предварительно нагретый до 600...800 °С, интенсивно сгорает кокс; образующийся диоксид углерода проходит через раскаленный кокс и превращается в оксид углерода (II):



Восстановление оксида железа (III) до железа можно представить в виде схемы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Выделяющееся из руды свободное железо постепенно опускается вниз и при температуре около 1200 °С плавится, растворяя уголь. Одновременно образуется карбид железа, или *цементит* Fe_3C , который также растворяется в расплавленном металле:



Так происходит насыщение железа углеродом и образование чугуна.

Находящиеся в руде соединения марганца, кремния и фосфора восстанавливаются раскаленным углем:

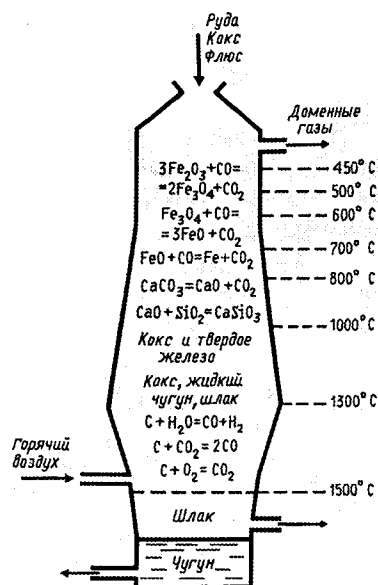
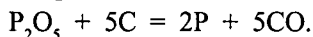
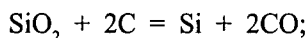
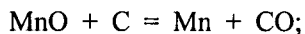


Рис. 13.1. Схема доменного процесса

Часть марганца, кремния и серы (из золы) уходит в шлак, остальная часть этих элементов и почти весь фосфор растворяются в расплавленном чугуна.

В качестве флюса для удаления пустой породы применяется известняк CaCO_3 , который при высокой температуре разлагается на оксид кальция и диоксид углерода: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Взаимодействуя с пустой породой (SiO_2 , Al_2O_3 и другие оксиды), оксид кальция образует шлак – смесь силикатов и алюминатов кальция.

Расплавленный чугун и шлак стекают в нижнюю часть домы. Шлак как более легкий собирается над чугуном, предохраняя его тем самым от окисления поступающим в дому кислородом. Чугун и шлак выпускают из доменной печи раздельно через расположенные на разных уровнях отверстия.

Различают следующие виды чугуна.

Литейный. Его применяют для отливки машинных станин, плит и т. д. Он содержит углерод в виде графита и на изломе имеет серый цвет. С этим связано его название *серый чугун*.

Передельный. Этот чугун идет для дальнейшей переработки в сталь. Углерод находится в нем в виде цементита Fe_3C . Передельный чугун светлее серого и потому называется *белым чугуном*.

Специальный. Этот чугун используют в производстве высококачественной стали.

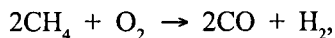
Получаемый в доменной печи шлак находит применение в производстве цемента и других строительных материалов.

ВНЕДОМЕННОЕ (БЕСКОКСОВОЕ) ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛА. В настоящее время основной и наиболее эффективной является двухстадийная схема производства чугун–сталь. Схема эта сложна, требует больших капитальных затрат и ее осуществление ограничено только районами, где имеются необходимые рудные, топливные и энергетические ресурсы. Причем на первой стадии этого производства в железо переходит ряд элементов, которые на второй стадии (при сталеплавлении) приходится удалять. Это предопределяет необходимость создания нового восстановительного процесса, осуществляемого при условиях, исключающих восстановление кремния, марганца, фосфора и науглероживание железа.

В основе возникновения и развития процессов внедоменого получения металла лежат следующие причины: необходимость увеличения в черной металлургии доли наиболее экономичных видов

топлива — газа, нефти, некоксуемых углей (учитывая дефицит и дороговизну коксующихся углей); возможность достижения более высокого качества стали при использовании для ее выплавки металлургического сырья, содержащего меньше вредных примесей; возможность организации маломасштабной металлургии (строительство мини-заводов) на основе получения и использования металлургического сырья; уменьшение загрязнения окружающей среды.

Процессы внедоменного получения металла разделяются на твердофазные и жидкофазные. В твердофазных процессах удаление кислорода из руды происходит при использовании газообразного или твердого восстановителя при температурах ниже температуры размягчения компонентов шихты. Продукты восстановления называются губчатым железом, или металлургическими окатышами. Процессы получения губчатого железа осуществляются в различных агрегатах: шахтных, трубчатых, муфельных, отражательных электронагревательных печах, реакторах с кипящим (псевдоожиженным) слоем и др. Необходимый для этих процессов восстановительный газ получают при конверсии (неполном сжигании) природного газа



которая производится в находящемся при печи реакторе.

Для получения губчатого железа стремятся использовать богатое железорудное сырье с низким содержанием кремнезема (при увеличении его содержания в пустой породе возрастают расходы электроэнергии и извести, снижается скорость плавления шихты, увеличиваются потери железа со шлаком).

Основными показателями качества металлургического продукта является степень металлургизации, содержание углерода и вредных примесей. Степень металлургизации равна отношению металлического железа к железу общему:

$$\frac{\text{Fe}_{\text{мет.}}}{\text{Fe}_{\text{общ}}} \cdot 100 \, \%.$$

Степень металлургизации окатышей, идущих для доменной плавки, составляет 60...80 %, для выплавки стали — 85...95 %. Окатыши для производства железного порошка имеют степень металлургизации 98...99 %; они проходят очистку от SiO_2 и других примесей, и го-

товая железная губка поступает для получения из нее порошка, который используется в порошковой металлургии для получения компактных изделий (прессованием, спеканием и сваркой заготовок).

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ. В процессе переработки чугуна в сталь из чугуна удаляется избыток углерода, серы, фосфора, кремния, марганца и других элементов. Это осуществляется тремя способами: кислородно-конвертерным, мартеновским и электрометаллургическим.

При переработке чугунов *кислородно-конвертерным способом* в конвертер заливают жидкий чугун и продувают кислород под давлением $(4...5) \cdot 10^5$ Па, при этом основная масса примесей окисляется. Летучие оксиды (CO , CO_2 и SO_2) уносятся газовым потоком, а оксиды металлов и фосфора переходят в шлак. Конвертерный способ отличается высокой производительностью, но этим способом можно получить только сравнительно низкосортную сталь, так как кратковременность процесса не позволяет регулировать состав стали во время плавки.

В *мартеновском способе* используют твердые окислители – оксиды железа, содержащиеся в руде, окалине и скрапе (металлоломе). Мартеновский процесс проводят в специальных печах, которые нагреваются пламенем, получаемым при сжигании горючих газов над поверхностью нагреваемой массы.

В мартеновскую печь загружают чугун, руду и скрап в таком соотношении, чтобы кислорода оксидов железа было достаточно для окисления определенного количества примесей. Флюсы подбирают так, чтобы шлак был кислым или основным – в зависимости от характера выводимых примесей. В течение плавки периодически берут пробы расплавленной стали, определяют ее состав и вносят необходимые компоненты в виде *ферросплавов* (сплавов железа с различными металлами и неметаллами, такими, как никель, марганец, титан, молибден, вольфрам, хром, кремний и др.).

Специальные стали варят в *электрометаллургических* печах, отличающихся от пламенных тем, что источником тепла в них является электрический ток, что позволяет достичь более высокой температуры, поэтому в них варят тугоплавкие стали.

Все стали классифицируются по химическому составу и назначению. По химическому составу стали делятся на *углеродистые* и *специальные*, содержащие кроме углерода, серы, фосфора, марганца

и кремния, имеющихся в углеродистых сталях, *легирующие элементы* – никель, хром, ванадий, вольфрам, молибден. Они улучшают свойства стали. Так, хром повышает ее твердость, прочность и устойчивость к действию кислот; никель – механическую прочность и вязкость; вольфрам – твердость; ванадий – вязкость и упругость; титан – термостойкость; молибден улучшает механические свойства.

По назначению стали делятся на *инструментальные*, *строительные*, или *конструкционные*, применяемые для изготовления машин и аппаратов, и стали *специального назначения*.

Качество стальных изделий можно улучшить термической обработкой, цементацией, азотированием, алитированием и нанесением других антикоррозионных покрытий.

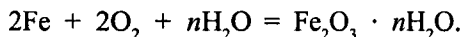
При *термической обработке* стали используют ее свойство изменять структуру с изменением температуры. Если нагретую сталь охлаждать постепенно, то ее кристаллическая структура резко меняется. При низкой температуре сталь отличается низкой твердостью и прочностью. Если же нагретую до высокой температуры сталь охладить резко, то сохранится структура, характерная для высокой температуры. Этот процесс называется *термической закалкой*. Сталь, подвергнутая такой обработке, очень твердая и прочная. Для каждого сорта стали существуют свои условия термической закалки: скорость и температура нагрева, скорость охлаждения. Если сталь, прошедшую термическую закалку, снова нагреть до высокой температуры и медленно охладить, то она теряет приобретенные вследствие закалки механические свойства, становится мягкой. Такой процесс называется *отпуском стали*.

Цементация – процесс получения на поверхности изделия карбида железа, отличающегося высокой твердостью. Такое изделие имеет в середине мягкое железо, а на поверхности – очень твердый карбид. Процесс цементации осуществляют длительным нагреванием изделия в атмосфере монооксида углерода или в ящиках, наполненных древесными опилками.

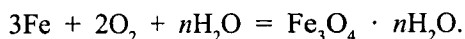
Азотирование – процесс, аналогичный цементации: изделие подвергают длительному нагреванию в атмосфере аммиака.

Алитирование – процесс покрытия поверхности изделия алюминием.

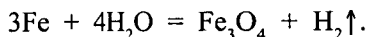
Химические свойства железа. Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа:



При недостатке кислорода образуется смешанный оксид Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$):

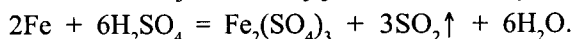
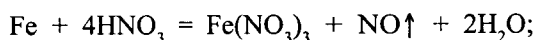


При высокой температуре (700...900 °C) железо реагирует с парами воды:



Разбавленные соляная и серная кислоты растворяют железо, переводя его в двухзарядный катион: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$.

При нагревании концентрированные азотная и серная кислоты окисляют железо до Fe (III):



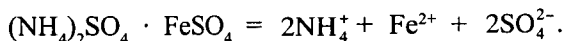
Очень концентрированная азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³) и серная кислота, концентрация которой близка к 100 %, пассивируют железо.

Для железа наиболее характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и железа (III). Известно также небольшое число соединений железа (VI) – ферраты (соли железной кислоты H_2FeO_4), например феррат калия K_2FeO_4 , феррат бария BaFeO_4 .

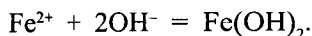
Соли железа (II) легко окисляются на воздухе до солей железа (III), поэтому вместо раствора простой соли железа (II) часто пользуются свежеприготовленным раствором более устойчивой соли Мора, представляющей собой двойную соль сульфатов аммония и железа (II):



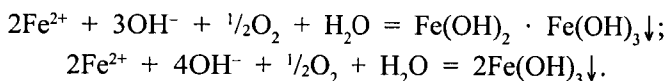
В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II), так как соль Мора практически полностью диссоциирует в растворе на все составляющие ее ионы:



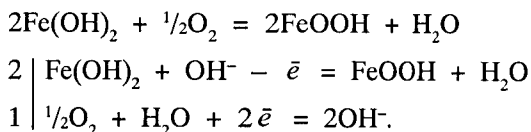
Гидроксиды железа. При действии щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха выпадает белый осадок гидроксида железа (II):



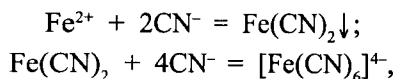
На воздухе же окраска осадка становится сначала зеленоватой (за счет частичного окисления Fe (II) в Fe (III)), а затем бурой, присущей гидроксиду железа (III):



Устойчивой формой существования гидратированного оксида железа (III) является моногидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или FeOOH^* . Поэтому уравнение последней реакции следует записывать так:



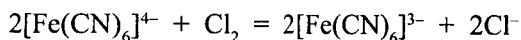
Цианистые соединения железа. При действии на растворы солей железа (II) избытка цианида калия сначала образуется белый осадок цианида железа (II), который затем растворяется вследствие образования комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрата (II) калия (или желтой кровавой соли):



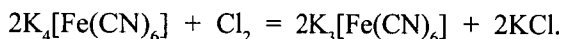
или



При действии хлора или брома на раствор желтой кровавой соли анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ окисляется в ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, которому соответствует гексацианоферрат (III) калия (или красная кровавая соль):



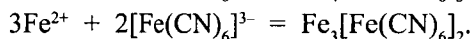
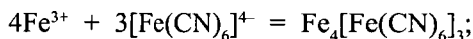
или



Долгое время желтую кровавую соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и красную кровавую соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ использовали в качестве чувствительных реактивов соответственно на ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , так как при взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с ионами Fe^{3+} образуется не растворимая в воде соль гексацианоферрата (II) железа (III)

* Это относится и к гидроксидам кобальта (III) и никеля (III): CoOOH и NiOOH .

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (или берлинская лазурь), а при взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с ионами Fe^{2+} выпадает в осадок гексацианоферрат (III) железа (II) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (или турнбулева синь):



Оба осадка по характеру и цвету практически неразличимы.

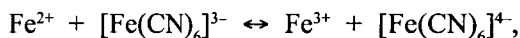
В последнее время получены данные, указывающие на идентичность состава этих осадков. С помощью современных физико-химических исследований было установлено, что атомы Fe (II) окружены шестью атомами углерода, а в ближайшем соседстве с атомами Fe (III) находятся только атомы азота. Это означает, что шесть цианидных ионов связаны всегда с атомами Fe (II), т. е. правильны следующие формулы:

$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ – для растворимой формы «лазури» и «сини»;

$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ – для нерастворимой формы «лазури» и «сини»

(независимо от того, получены ли они за счет взаимодействия катиона Fe^{2+} с красной кровяной солью или же за счет взаимодействия катиона Fe^{3+} с желтой кровяной солью).

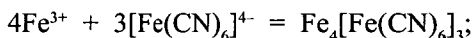
При смешении растворов, содержащих катионы Fe^{2+} и комплексные анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, происходит окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой один электрон переходит от катиона Fe^{2+} к аниону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, т. е. имеет место окислительно-восстановительное равновесие:



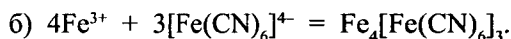
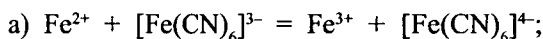
которое, однако, смещено вправо, за счет ярко выраженных окислительных свойств красной кровяной соли.

Таким образом, образование берлинской лазури и турнбулевой сини можно схематически представить следующими уравнениями:

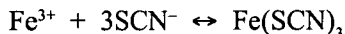
1) реакция образования берлинской лазури:



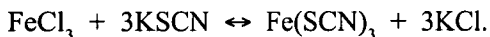
2) реакция образования турнбулевой сини:



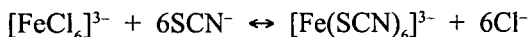
Присутствие в растворе катиона Fe^{3+} легко обнаруживается с помощью бесцветного раствора роданида аммония NH_4SCN или роданида калия KSCN , точнее, роданид-ионов SCN^- , которые образуют с ионами Fe^{3+} кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа (III):



или



Более точно, учитывая, что координационное число иона Fe^{3+} равно шести, последнее уравнение следует записать так:

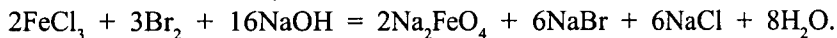
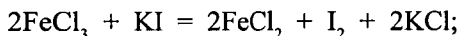


или

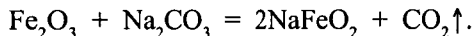


При достаточной концентрации роданид-ионов в растворе красная окраска появляется даже при ничтожном содержании ионов Fe^{3+} , поэтому данная реакция является очень чувствительным методом открытия иона железа (III).

Соли железа (III) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства вследствие того, что железо в этих солях находится в промежуточной степени окисления. Так, хлорид железа (III) при взаимодействии с иодидом калия выступает в роли окислителя, а в реакции с бромом, протекающей в щелочной среде, окисляется до высшей степени окисления +VI:

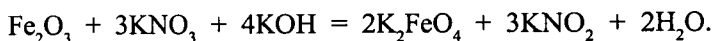


Ферриты и ферраты. При сплавлении оксида железа (III) с карбонатами натрия или калия образуются ферриты – соли не полученной в свободной состоянии железистой кислоты HFeO_2 , например:

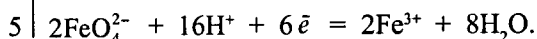
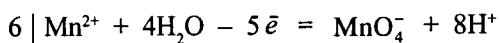


В технике *ферритами* называют продукты спекания порошков оксида железа (III) и оксидов некоторых двухвалентных металлов, например никеля, цинка, марганца. Полученные материалы обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, благодаря чему применяются в технике связи, счетно-решающих устройствах и телемеханике.

При сплавлении оксида железа (III) с нитратом и гидроксидом калия образуется *феррат калия* K_2FeO_4 – соль не полученной в свободном состоянии *железной кислоты* H_2FeO_4 :

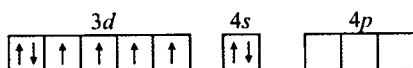


Все ферраты – очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты). Например, феррат калия K_2FeO_4 окисляет соли марганца (II) в кислотной среде до перманганатов:



Карбонилы железа. Железо образует летучие соединения с оксидом углерода (II), называемые карбонилами железа. Наибольшее применение нашел *пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ – бледно-желтая жидкость, кипящая при 105 °С, нерастворимая в воде, но растворимая во многих органических растворителях.

Химические связи в молекуле $Fe(CO)_5$ образованы по донорно-акцепторному способу, что можно объяснить следующим образом. У невозбужденного атома железа на *d*-подуровне предвнешнего уровня имеется четыре неспаренных электрона:



Возбуждение атома железа, происходящее в условиях его реакции с молекулами CO, приводит не к распариванию электронов (как это обычно происходит в большинстве случаев), а к переходу неспаренных электронов на орбитали, занятые другими неспаренными электронами*. В результате у возбужденного атома железа имеются пять незанятых валентных орбиталей, способных принять пять неподеленных пар молекул CO:



* Правило Хунда (см. гл. 7) не запрещает подобных возбужденных состояний, а лишь указывает на их меньшую устойчивость по сравнению с основным (невозбужденным) состоянием атома.

Примеси, содержащиеся в железе, не вступают в реакцию с СО, вследствие чего получается весьма чистый продукт, который при нагревании в вакууме разлагается на СО и высокочистое порошковое железо (*карбонильное железо*).

КОБАЛЬТ и НИКЕЛЬ. Кобальт и никель – малораспространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ %. В металлическом состоянии они встречаются в сплаве с железом в метеоритах. В природе они встречаются главным образом в соединениях с мышьяком и серой. Важнейшими минералами кобальта и никеля являются миллерит NiS, кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан (Fe, Ni)₉S₈, никелин NiAs. Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других *d*-элементов (полиметаллические руды).

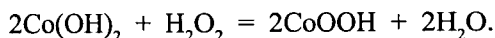
Для извлечения кобальта и никеля из руд используют пиро- и гидрометаллургические методы. На конечном этапе оксиды (смесь CoO и Co₂O₃ в производстве кобальта и NiO в производстве никеля) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты – водные растворы CoSO₄ и NiSO₄). Никель отделяют от других металлов часто в виде карбонила Ni(CO)₄. Сопутствующая никелю медь карбониллов не образует, а карбонилы железа и кобальта Fe(CO)₅ и Co₂(CO)₈ сильно отличаются по давлению пара от Ni(CO)₄. Разложением карбонила при нагревании до 200 °С получают никель высокой чистоты (до 99,99 % Ni).

В химическом отношении кобальт и никель – малоактивные элементы. При обычной температуре они проявляют стойкость по отношению к воде, влажному воздуху и щелочам. В соляной и разбавленной серной кислотах кобальт и никель растворяются медленно; хорошо растворяются в азотной кислоте, образуя соли Co (II) и Ni (II). Концентрированная азотная кислота делает эти металлы пассивными.

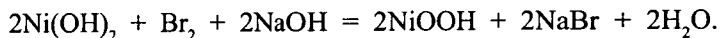
Оксиды кобальта (II) и никеля (II) в воде не растворимы. Соответствующие им гидроксиды получают действием щелочи на растворимые соли (для получения гидроксида кобальта (II) можно использовать концентрированный раствор аммиака).

Если гидроксид железа (II) легко окисляется уже кислородом воздуха, то гидроксид кобальта (II) достаточно быстро

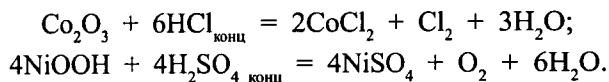
окисляется лишь под действием окислителей (на воздухе этот процесс идет очень медленно). В качестве окислителя обычно используют пероксид водорода:



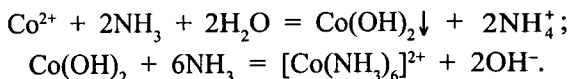
Гидроксид никеля (II) окисляется только под действием окислителей (кислородом воздуха он не окисляется). Например:



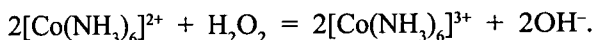
Оксиды и гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) — сильные окислители; в кислотной среде они восстанавливаются в соли кобальта (II) и никеля (II). Например:



Кобальт и никель дают очень много устойчивых комплексных соединений. Образование некоторых из них используют в аналитической химии. Например, осадок гидроксида кобальта (II), полученный при действии концентрированного раствора аммиака на раствор соли кобальта (II), легко растворяется в избытке аммиака за счет образования аммиачного комплекса:



Кобальт (II) в присутствии веществ, образующих с ним прочные комплексы, очень легко окисляется до степени окисления +III (так как в степени окисления +III он образует наиболее прочные комплексы). Поэтому, если к полученному раствору аммиачного комплекса прилить 3%-ный раствор пероксида водорода, то комплексное соединение кобальта (II) перейдет в комплексное соединение кобальта (III):



В отличие от кобальта никель склонен также к образованию *внутрикомплексных** солей. Например, при взаимодействии иона никеля Ni^{2+} с аммиачным раствором диметилглиоксима образует-

* Механизм образования внутрикомплексных солей рассмотрен в гл. 12.

ся ярко-красный осадок никельдиметилглиоксимата, внутрикомплексной соли хелатного (клетнеобразного) строения (см. п. 12.2). Эта реакция используется в аналитической химии для качественного и количественного определения никеля (реакция Чугаева).

Кобальт применяют главным образом как составную часть в специальных сталях и твердых сплавах, используемых, в частности, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Радиоактивный изотоп кобальта ^{60}Co применяется в медицине как источник γ -излучения («кобальтовая пушка»). Никель применяют для никелирования металлических изделий. Однако главная масса никеля расходуется для производства специальных сталей и различных сплавов. Жаропрочные сплавы никеля используются в турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850...900 °С; таких температур сплавы на основе железа не выдерживают.

Железо, кобальт, никель и их соединения широко используют в качестве катализаторов. Так, губчатое железо с добавками – катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) – очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности, жиров. Кобальт входит в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для ускорения их «высыхания».

13.4. Подгруппа марганца

В побочную подгруппу VII группы периодической системы входят элементы марганец Mn, технеций Tc и рений Re, резко различающиеся по своей распространенности в природе*. Так, марганец является самым распространенным из тяжелых металлов после железа; содержание марганца в земной коре составляет 0,1 %. Технеций – элемент неустойчивый и в природе не встречается, однако он сравнительно легко может быть получен искусственно с помощью различных ядерных реакций (свое название этот элемент получил от греческого *technetos* – искусственный). Рений относится к числу редких элементов (содержание его в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}$ %). В отличие от марганца рений не образует собственных минералов, а встречается в ничтожных количествах в некоторых молибденовых и других редких минералах.

* В состав подгруппы марганца входит также полученный искусственно элемент № 107 борий Bh, который в настоящем пособии не рассматривается.

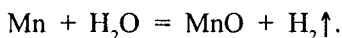
Таблица 13.4. Некоторые свойства элементов подгруппы марганца

Элемент	Mn	Tc	Re
Строение внешнего и пред- внешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$	$5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$
Радиус атома, нм	0,128	0,136	0,137
Плотность, г/см ³	7,44	11,49	20,99
Температура плавления, °C	1244	2200	3180
Температура кипения, °C	2120	4600	5640
Электродный потенциал, В	$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18$	$\varphi_{\text{TcO}_4^-/\text{Tc}}^0 = 0,47$	$\varphi_{\text{ReO}_4^-/\text{Re}}^0 = 0,37$

В компактном состоянии марганец имеет светло-серый, техни-
ций – серебристо-белый цвета; все три металла парамагнитны и
тугоплавки. В табл. 13.4 приведены наиболее важные константы
элементов подгруппы марганца.

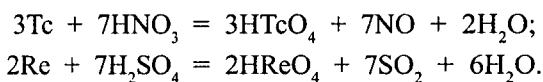
Наиболее характерные значения степени окисления марганца в
его соединениях +II, + IV, +VI и + VII. Склонность соединений
марганца к разнообразным взаимопревращениям предопределяет их
ярко выраженные окислительно-восстановительные свойства.

Химическая активность свободных металлов в ряду $\text{Mn} \rightarrow$
 $\text{Tc} \rightarrow \text{Re}$ понижается. Так, в соответствии со значениями стан-
дартных электродных потенциалов Mn стоит в ряду напряже-
ний до водорода (между Mg и Zn), а Tc и Re – после водо-
рода. Поэтому марганец довольно активно реагирует с разбав-
ленными кислотами с образованием солей марганца (II), а в
порошкообразном виде при нагревании разлагает воду:

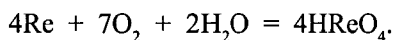


Марганец легко окисляется кислородом воздуха, однако образу-
ющаяся при этом оксидная пленка препятствует дальнейшему окис-
лению металла. В порошкообразном состоянии и при нагревании
марганец довольно легко окисляется серой и галогенами.

Технеций и рений реагируют лишь с азотной и горячей кон-
центрированной серной кислотами, образуя соответственно техни-
цевую HTcO_4 и рениевую HReO_4 кислоты:



На сухом воздухе Тс и Re при обычной температуре довольно устойчивы, окисляются они только при температуре выше 1000 °С. Во влажном же воздухе они постепенно окисляются уже при обычной температуре с образованием соответствующих кислот:



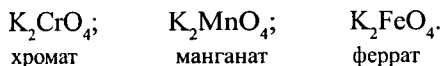
Рений, несмотря на то, что в общем проявляет те же степени окисления, что и марганец, отличается от марганца ярко выраженной склонностью к проявлению степени окисления +VII. Это соответствует общему правилу, согласно которому *в побочных подгруппах, образованных переходными элементами, тяжелые элементы склонны к проявлению более высокой степени окисления, чем легкие.*

Технеций по своим химическим свойствам очень схож с рением; оба они более близки по своим химическим свойствам к своим соседям по горизонтальному ряду (Mo и Ru, W и Os), чем к марганцу.

МАРГАНЕЦ. Марганец имеет лишь очень незначительное сходство с элементами главной подгруппы VII группы, т. е. с галогенами. Это сходство заметно проявляется лишь в соединениях с высшей степенью окисления. Так, оксид марганца (VII) Mn_2O_7 можно сопоставить с оксидом хлора (VII) Cl_2O_7 . Оба эти оксида в обычных условиях – жидкости; оба – малоустойчивы (разлагаются от удара и нагревания); оба оксида – ангидриды сильных кислот (соответственно марганцовой HMnO_4 и хлорной HClO_4); наконец, оба оксида (как и соответствующие им кислоты и соли) – сильные окислители. Подобие свойств соединений марганца (VII) и хлора (VII) обусловлено подобием электронных конфигураций их атомов, находящихся в степени окисления +VII: для Mn (VII) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, для Cl (VII) – $1s^2 2s^2 2p^6$.

В случае же низших валентных состояний электронные конфигурации атомов марганца и хлора резко отличаются: в электронной структуре атома марганца сохраняется часть *d*-электронов, а электронная структура атома хлора состоит из *s*- и *p*-электронов. Такое различие обуславливает и различие в свойствах соединений марганца и хлора, соответствующих невысшим степеням окисления. Например, низший оксид хлора Cl_2O представляет собой газообразное вещество, являющееся ангидридом хлорноватистой кислоты HClO , тогда как низший оксид марганца MnO – это твердое кристаллическое вещество, характеризующееся основными свойствами.

Гораздо больше марганец похож на соседние с ним по горизонтальному ряду элементы – Cr и Fe. Так, подобно хрому и железу, марганец образует соли типа Me_2EO_4 , например:

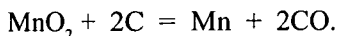


Так же как хром и железо, марганец образует в низших степенях окисления труднорастворимые оксиды.

По своим химическим свойствам марганец ближе всего стоит к железу. Это сходство проявляется как в аналитических реакциях, так и в том, что оба элемента почти всегда встречаются в природе вместе.

Наиболее важным природным соединением марганца является пиролюзит MnO_2 . Встречаются также марганцевые руды, содержащие браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 и марганцевый шпат MnCO_3 . Кроме того, марганец в виде оксидов содержится почти во всех железных рудах.

Марганец добывают в виде ферромарганца, содержащего 85...88 % марганца, до 7 % углерода, остальное – железо. Выплавку ферромарганца из смеси марганцевых и железных руд осуществляют с помощью угля как восстановителя:



Марганец с минимальным содержанием железа и полным отсутствием углерода получают из пиролюзита алюминотермическим способом. Так как алюминий очень бурно реагирует с диоксидом марганца, то пиролюзит предварительно прокаливают, в результате чего образуется смешанный оксид Mn_3O_4 , который реагирует с алюминием более спокойно:

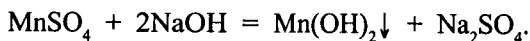


Чистый марганец получают электролизом раствора сульфата марганца MnSO_4 .

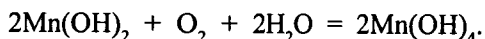
Соединения марганца. Из соединений марганца наиболее важными являются те, в которых он проявляет степень окисления +II, +IV, +VI и +VII. Марганец образует ряд оксидов; повышение степени окисления марганца в них сопровождается ослаблением основных свойств и усилением кислотных свойств. Так, оксид марганца (II) MnO и оксид марганца (III) Mn_2O_3 имеют основной ха-

рактер; диоксид MnO_2 обладает амфотерными свойствами; высшие оксиды марганца – MnO_3 (в свободном состоянии не получен) и Mn_2O_7 – ангидриды соответственно марганцовистой H_2MnO_4 и марганцовой HMnO_4 кислот.

Гидроксид марганца (II) образуется в виде бледно-розового осадка при действии щелочи на раствор соли марганца (II):



На воздухе Mn(OH)_2 окисляется, превращаясь в гидроксид марганца (IV) Mn(OH)_4 бурого цвета:

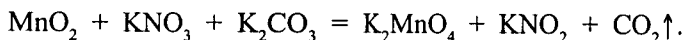


Mn(OH)_4 проявляет амфотерные свойства; молекула этого гидроксида легко теряет воду с образованием марганцоватистой кислоты H_2MnO_3 :

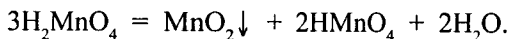


Марганцоватистую кислоту можно также представить как моногидрат диоксида марганца $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гидроксид оксомарганца (IV) MnO(OH)_2 .

Диоксид марганца MnO_2 – одно из наиболее важных соединений марганца, проявляющих окислительные свойства. Однако, взаимодействуя с более сильными окислителями, диоксид марганца проявляет свойства восстановителя. Так, при сплавлении MnO_2 с поташом и селитрой образуется манганат калия K_2MnO_4 – соль марганцовистой кислоты H_2MnO_4 :



Манганаты и их растворы окрашены в зеленый цвет (цвет манганат-иона MnO_4^{2-}). Сама кислота может существовать только в водных растворах, она неустойчива и распадается согласно уравнению



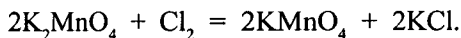
Под влиянием кислоты или воды разлагаются и соли марганцовистой кислоты:



или в ионной форме

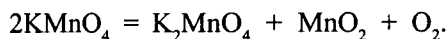


Сильные окислители окисляют марганаты в перманганаты – соли марганцевой кислоты HMnO_4 . Например:



Марганцовая кислота является сильной кислотой, но существует только в водном растворе (в свободном состоянии она не выделена). Растворы перманганатов окрашены в малиново-фиолетовый цвет (цвет перманганат-иона MnO_4^-).

При прокаливании перманганаты разлагаются с образованием диоксида марганца, манганата и кислорода:



В лабораторных условиях этой реакцией получают чистый кислород.

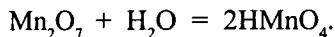
При действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия образуется *марганцовый ангидрид* Mn_2O_7 :



Марганцовый ангидрид – тяжелая маслообразная жидкость зелено-вато-бурого цвета; при нагревании разлагается со взрывом на диоксид марганца и кислород:



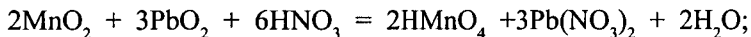
При взаимодействии Mn_2O_7 с водой образуется марганцовая кислота:



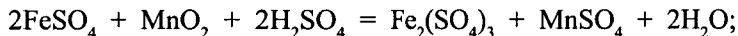
Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца. Так как марганец в своих соединениях имеет разную степень окисления (от +II до +VII), то соединения марганца должны обладать окислительно-восстановительными свойствами. Те соединения или ионы, в которых марганец имеет низшую степень окисления, очевидно, будут восстановителями, т. е. сами будут окисляться. Те же соединения или ионы, в которых марганец имеет высшую степень окисления, будут окислителями, т. е. сами будут восстанавливаться до соединений или ионов с низшей степенью окисления. Наконец, соединения или ионы с промежуточной степенью окисления марганца (MnO_2 , H_2MnO_3 , H_2MnO_4) будут либо восстановителями, либо окислителями – все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми они взаимодействуют.

Например:

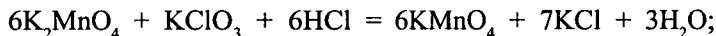
1) MnO_2 как восстановитель:



2) MnO_2 как окислитель:



3) K_2MnO_4 как восстановитель:



4) K_2MnO_4 как окислитель:



Реакции окисления–восстановления могут протекать в различных средах: в кислотной (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Так, ион MnO_4^- , обладающий особенно сильными окислительными свойствами, в кислотной среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до MnO_4^{2-} (примеры таких реакций рассмотрены в гл. 9).

Применение марганца, технеция и рения. Марганец применяют в качестве добавки к стали для улучшения ее свойств. При добавке ферромарганца к расплавленной стали растворенная в ней сера связывается в сульфид MnS , который не растворяется в металле и уходит в шлак. Непрореагировавший с серой марганец остается в стали, что еще более улучшает ее свойства: повышается твердость, прочность и износоустойчивость. Из марганцовистых сталей изготовляют железнодорожные рельсы, скаты и стрелки, рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц и т. п.

Марганец входит в состав сплавов, обладающих ценными свойствами. Так, *манганин* (сплав марганца с медью и никелем) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими свойствами, ценными для электроизмерительной аппаратуры. Из сплавов Гейслера (Al-Mn) изготавливают сильные постоянные магниты.

Диоксид марганца широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия

применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перганометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в том числе ускорителей «высыхания» масляной краски (масло, входящее в состав краски, окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций, вследствие его радиоактивности и трудности выделения, не получил пока большого применения. Наиболее важным соединением технеция является пертехнетат натрия NaTcO_4 — очень эффективный ингибитор коррозии металлов, применяющийся для защиты от коррозии важнейших узлов ядерных реакторов, точных приборов и т. д.

Рений — металл, обладающий исключительно ценными свойствами (тугоплавкость, механическая прочность, хорошая электропроводность, устойчивость к действию химических реагентов и др.). Рений используют в вакуумной электротехнике; добавка его к вольфраму делает нить для ламп накаливания более долговечной. Из железных листов с электролитическим рениевым покрытием изготовляют цистерны и баки для перевозки соляной кислоты. Рений и его соединения используют в химической промышленности в качестве катализаторов. Сплавы рения с W, Mo, Ta, Ir, Pt, Os, Ni тугоплавки, нелетучи, механически прочны, трудно окисляются, устойчивы к действию различных химических реагентов, поэтому их широко применяют для изготовления термпар, ювелирных изделий, деталей сверхзвуковых самолетов, ракет и точных приборов, для антикоррозионных покрытий и др.

13.5. Подгруппа хрома

В побочную подгруппу VI группы периодической системы входят элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W*. В компактном состоянии хром, молибден и вольфрам представляют собой парамагнитные серебристо-белые тугоплавкие металлы с превосходными механическими свойствами: они могут прокатываться, протягиваться, штамповаться. Сами металлы, а также сплавы на их осно-

* В состав подгруппы хрома входит также полученный искусственно элемент № 106 сиборгий Sg, который в настоящем пособии не рассматривается.

Таблица 13.5. Некоторые свойства элементов подгруппы хрома

Элемент	Cr	Mo	W
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^4 6s^2$
Радиус атома, нм	0,126	0,139	0,141
Плотность, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °C	1855	2610	3380
Температура кипения, °C	2642	4830	5930
Электродный потенциал, В	$\varphi_{Cr^{3+}/Cr}^0 = -0,74$	$\varphi_{Mo^{3+}/Mo}^0 = -0,2$	$\varphi_{W^{3+}/W}^0 = -0,1$

ве — очень ценные материалы современной техники. Наиболее важные константы этих элементов приведены в табл. 13.5.

Как видно из табл. 13.5, в случае атомов хрома и молибдена (находящихся соответственно в 4-м и 5-м периодах) имеет место «провал» одного электрона с s -подуровня внешнего уровня на d -подуровень предвнешнего уровня, который приводит к образованию более устойчивой электронной конфигурации, т. е. энергетически выгоден. В случае же вольфрама, находящегося в 6-м периоде, подобный провал внешнего электрона на более близкий к ядру электронный уровень невозможен потому, что в 6-м периоде заполнению $5d$ -подуровня предшествует застройка электронами $4f$ -подуровня у 14 элементов-лантаноидов (от Ce до Lu включительно). В этом случае с ростом заряда ядра возрастает и степень экранирования ядра электронами, благодаря чему исчезает энергетическое различие между $5d$ - и $6s$ -подуровнями. Таким образом, переход электрона с $6s$ -подуровня на $5d$ -подуровень становится энергетически невыгодным по сравнению с подобным переходом у атомов хрома и молибдена.

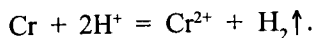
Элементы подгруппы хрома имеют лишь очень незначительное сходство с элементами главной подгруппы VI группы. Это сходство заметно проявляется лишь в соединениях с высшей степенью окисления. Так, оксиды CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , подобно оксиду серы SO_3 — ангидриду серной кислоты H_2SO_4 , являются ангидридами соответственно хромовой H_2CrO_4 , молибденовой H_2MoO_4 и вольфрамовой H_2WO_4 кислот. Однако сила кислот в ряду $H_2SO_4 \rightarrow H_2CrO_4 \rightarrow H_2MoO_4 \rightarrow H_2WO_4$ монотонно снижается. Ослабление кислотных свойств проявляется в том, что оксид CrO_3 очень хорошо растворим в воде, MoO_3 — мало,

WO₃ — еще меньше (в свободном виде вольфрамовая кислота — практически не растворимый в воде желтый порошок).

Гораздо больше элементы подгруппы хрома похожи на соседние с ними по горизонтальному ряду элементы: хром — на V и Mn, молибден — на Nb и Ta, вольфрам — на Ta и Re. По своим химическим свойствам молибден более схож с вольфрамом, чем с хромом (радиусы атомов Mo и W практически совпадают и заметно отличаются от радиуса атома Cr).

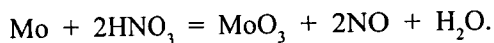
Из соединений хрома наиболее важными являются те, в которых он проявляет степень окисления +II, +III и +VI. Молибден и вольфрам отличаются от хрома ярко выраженной склонностью к проявлению степени окисления +VI (как отмечалось выше, на примере подгруппы марганца, в побочных подгруппах, образованных переходными элементами, тяжелые элементы склонны к проявлению более высокой степени окисления, чем легкие).

Химическая активность свободных металлов в ряду Cr → Mo → W понижается: в ряду напряжений Cr стоит до водорода (между Zn и Fe), а стандартные электронные потенциалы Mo и W близки к нулю. Хром растворяется в разбавленных HCl и H₂SO₄ с образованием солей хрома (II):

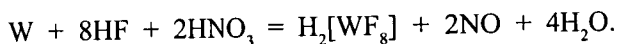


В отличие от железа, которое пассивируется только концентрированной HNO₃, пассивирование хрома вызывается как концентрированной, так и разбавленной HNO₃, царской водкой, а также всеми другими сильными окислителями.

На молибден соляная и разбавленная серная кислоты не действуют. Он растворяется в азотной кислоте, царской водке и в горячей концентрированной серной кислоте. Так, взаимодействие молибдена с азотной кислотой протекает согласно следующему уравнению реакции:

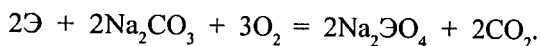


Вольфрам очень устойчив по отношению к кислотам и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:

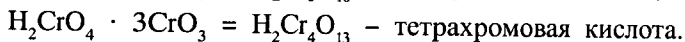
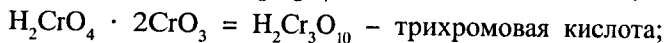
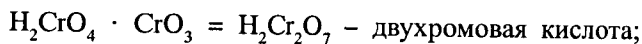


При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействуют с кислородом (с образованием оксидов Cr₂O₃, MoO₃, WO₃), с фтором (с об-

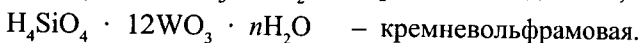
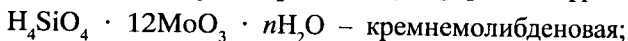
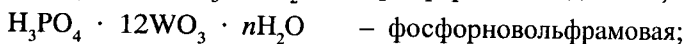
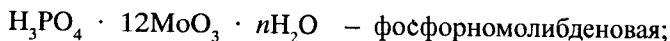
разованием фторидов CrF_3 , MoF_6 , WF_6), с хлором (с образованием хлоридов CrCl_3 , MoCl_6 , WCl_6) и с другими простыми веществами, а также в присутствии окислителей с щелочными расплавами с образованием соответствующих хроматов, молибдатов и вольфраматов:



Элементы подгруппы хрома являются активными комплексообразователями, образуя как типичные координационные соединения, так и специфические *изополи-* и *гетерополисоединения*, в частности, соответствующие кислоты. Формально *изополикислоты* можно рассматривать как продукт взаимодействия кислоты с ее же ангидридом, например:

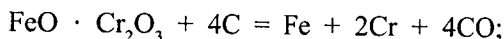


Гетерополикислоты содержат не менее двух различных кислот или оксидов и большое количество воды. Наиболее важное значение в аналитической химии имеют следующие гетерополикислоты:

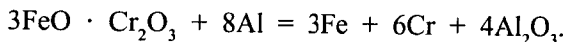


Получение металлов подгруппы хрома. Общее содержание хрома в земной коре составляет 0,03 %. Важнейшей хромовой рудой является хромистый железняк – двойное соединение оксидов железа (II) и хрома (III) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

В промышленности получают как чистый хром, так и его сплав с железом (*феррохром*). Феррохром бывает двух видов: содержащий и не содержащий углерод. Первый получают восстановлением хромистого железняка коксом:

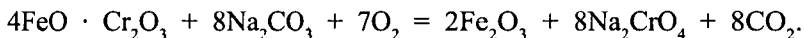


второй – восстановлением хромистого железняка алюминием:

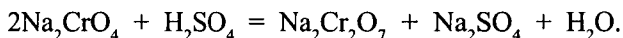


Процесс получения чистого хрома состоит из нескольких химических операций.

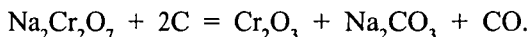
1. Сначала хромистый железняк переводят в хромат путем сплавления с содой и с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха:



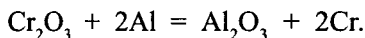
2. Из полученного сплава хромат выщелачивают раствором серной кислоты, переводя его при этом в дихромат:



3. Дихромат восстанавливают углем до оксида хрома:



4. Путем алюминотермического восстановления оксида получают чистый хром:



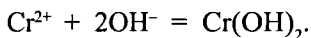
Содержание молибдена и вольфрама в земной коре составляет соответственно $3 \cdot 10^{-3} \%$ и $7 \cdot 10^{-4} \%$. Основными рудами молибдена и вольфрама являются *молибденит* (молибденовый блеск) MoS_2 , *шеелит* (вольфрамат кальция) CaWO_4 и *вольфрамит* – изоморфная смесь вольфраматов железа и марганца – $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$.

Для получения Mo и W их руды подвергают обжигу и получающиеся в результате обжига высшие оксиды восстанавливают в токе сухого водорода до металлов. Например:



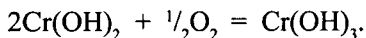
Кислородные соединения хрома. Хром образует три оксида: CrO, Cr_2O_3 и CrO_3 .

Оксид хрома (II) CrO имеет основной характер и легко окисляется кислородом воздуха в оксид хрома (III) при нагревании выше 100°C . Соответствующий ему гидроксид получают в виде желтого осадка при действии раствора щелочи на раствор соли хрома (II):

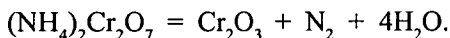


$\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладает основными свойствами.

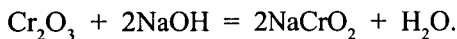
Все соединения хрома (II) довольно неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха в соединения хрома (III). Например:



Оксид хрома (III) Cr_2O_3 – тугоплавкий порошок зеленого цвета; по твердости близок к корунду Al_2O_3 , поэтому применяется для полировки металлов. В лаборатории его получают нагреванием дихромата аммония:



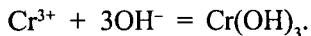
Как и Al_2O_3 , оксид хрома (III) амфотерен. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами образуются хромиты (соли хромистой кислоты HCrO_2):



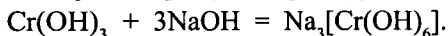
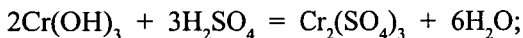
хромит

натрия

Оксиду хрома (III) соответствует амфотерный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, который получают в виде студнеобразного осадка серо-зеленого цвета действием раствора щелочи на раствор соли хрома (III):

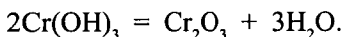


Полученный осадок легко растворим как в кислотах, так и в щелочах с образованием солей хрома (III):

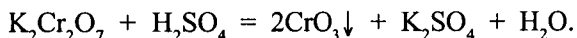


Соли хрома (III) легко подвергаются гидролизу. В водных растворах катион Cr^{3+} существует только в виде гидратированного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который придает раствору фиолетовый цвет (для простоты пишут Cr^{3+}).

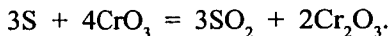
При нагревании гидроксид хрома (III) теряет воду, превращаясь в оксид:



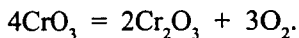
Оксид хрома (VI) CrO_3 – темно-красное кристаллическое вещество, получающееся при взаимодействии концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором дихромата натрия или калия:



CrO_3 принадлежит к числу наиболее сильных окислителей; так, он окисляет иод, серу, фосфор, уголь, превращаясь при этом в Cr_2O_3 . Например:



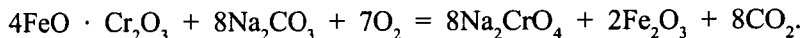
При нагревании до 250°C CrO_3 разлагается:



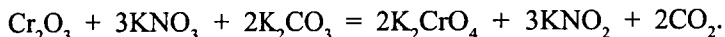
CrO_3 – типичный кислотный оксид; ему соответствуют две кислоты – хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, существующие только в водном растворе. Они образуются при растворении CrO_3 в воде; при большой концентрации CrO_3 образуется двуххромовая кислота, которая при разбавлении переходит в хромовую кислоту:



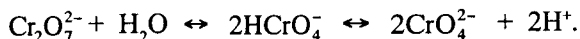
Соли хромовой кислоты называются *хроматами*, а соли двуххромовой кислоты называются *дихроматами*. Хроматы в промышленности получают сплавлением природного хромистого железняка с карбонатами щелочных металлов при участии кислорода воздуха:



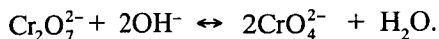
Хроматы могут быть получены и сплавлением оксида хрома (III) с каким-либо окислителем и карбонатом щелочного металла. Например:



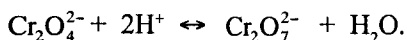
Хроматы щелочных металлов подвергаются заметному гидролизу, и растворы их обнаруживают щелочную реакцию. Растворы дихроматов, наоборот, имеют кислотную реакцию, так как при взаимодействии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой образуются ионы водорода:



Если к раствору дихромата прибавить щелочь, то равновесие смещается вправо вследствие связывания ионов H^+ ионами OH^- в малодиссоциированные молекулы воды. Следовательно, в щелочной среде дихромат превращается в хромат, при этом оранжевая окраска раствора (присущая дихромат-иону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) меняется на желтую (присущую хромат-иону CrO_4^{2-}):

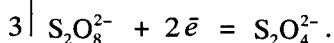
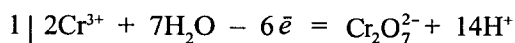
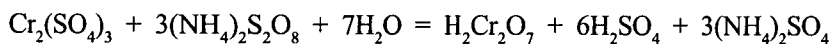


При прибавлении кислоты к раствору хромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ переходят в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, т. е. в кислотной среде происходит превращение хромата в дихромат, и желтый раствор становится оранжевым:

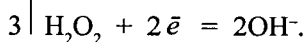
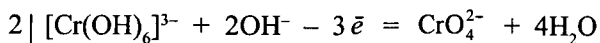
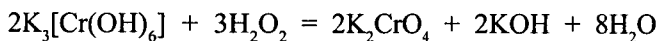


Если сопоставить гидроксиды хрома с разной степенью окисления, то легко сделать вывод, что с возрастанием степени окисления хрома основные свойства гидроксида ослабевают, а кислотные усиливаются: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — проявляет основные свойства, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — амфотерные, а H_2CrO_4 — кислотные.

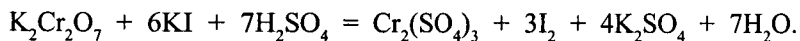
Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома. По мере возрастания степени окисления хрома последовательно усиливаются окислительные свойства его соединений. Так, соединения Cr (II) — сильные восстановители, легко окисляются, превращаясь в соединения хрома (III). Соединения хрома (VI) — сильные окислители, легко восстанавливаются в соединения хрома (III). Соединения с промежуточной степенью окисления, т. е. соединения хрома (III), могут при взаимодействии с сильными восстановителями проявлять окислительные свойства, переходя в соединения хрома (II), а при взаимодействии с сильными окислителями — проявлять восстановительные свойства, превращаясь в соединения хрома (VI). Так, в кислотной среде катионы хрома (III) под действием пероксодисульфата аммония переходят в дихромат-ионы:



В щелочной среде анионы хрома (III) под действием пероксида водорода переходят в хромат-ионы:



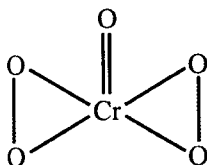
Хроматы и дихроматы в кислотной среде — сильные окислители. Так, бромиды и иодиды окисляются дихроматом калия до свободных галогенов:



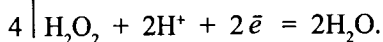
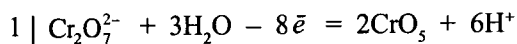
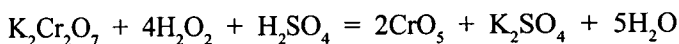
В аналитической химии реакции окисления хроматом или дихроматом калия различных ионов используются для их определения (этот метод анализа называется *хроматометрией*).

Раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте называется *хромовой смесью* и используется в лабораторной практике для мытья посуды. Он легко удаляет жир с поверхности стекла, окисляя его образующимся хромовым ангидридом CrO_3 и смывая концентрированной серной кислотой.

Соединения металлов подгруппы хрома, находящихся в степени окисления +VI, склонны к образованию пероксосоединений, когда один или несколько атомов кислорода в молекулах исходных соединений замещаются на пероксидную группировку $-\text{O}-\text{O}-$. Известен пероксид хрома CrO_5 , который можно рассматривать как производное от CrO_3 , где два атома кислорода заменены на пероксидные группы, т. е. $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$:



CrO_5 получается при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью H_2O_2 и H_2SO_4 :



Эфир экстрагирует хорошо растворимый в нем пероксид CrO_5 (эфирный слой принимает ярко-синюю окраску). Этой реакцией пользуются в аналитической химии для обнаружения дихромат-иона.

Применение металлов подгруппы хрома. Наибольшее количество хрома применяется в металлургии для получения хромистых сталей, которые отличаются большой твердостью и прочностью, поэтому используются для изготовления инструментов, шарикоподшипников и деталей машин, несущих большую нагрузку. Добавка хрома к бронзе, латуни и другим сплавам значительно повышает их твердость. Сплав хрома с нике-

лем и железом (*нихром*) обладает высоким электрическим сопротивлением и применяется для изготовления спиралей электронагревательных приборов. Вследствие самой высокой твердости хрома по сравнению со всеми остальными металлами он используется для получения защитных покрытий (электролитическое хромирование металлов).

Молибден и вольфрам так же, как хром, используются главным образом для легирования сталей. Добавление молибдена и вольфрама к хромовым сталям придает им большую прочность и вязкость. Эти так называемые *специальные стали* применяются в основном для изготовления оружейных стволов, брони, а также наиболее ответственных деталей авиационных и автомобильных двигателей.

Молибден — незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавкий и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым» стеклом). Вольфрам, будучи самым тугоплавким из всех металлов, а также обладая малой летучестью и небольшой теплоемкостью, широко применяется в электроламповой промышленности для изготовления нитей накала. Большое практическое применение имеет также карбид вольфрама, по твердости почти не уступающий алмазу. Так называемый «победит» представляет собой сплав, состоящий из карбидов вольфрама с добавкой 10 % кобальта, который играет роль связующей массы. Из этих сплавов изготавливают резцы, сверла и др.

13.6. Подгруппа ванадия

Побочную подгруппу V группы периодической системы составляют элементы ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta*. Это — тяжелые парамагнитные металлы светло-серого (ванадий) и серебристо-белого (ниобий и тантал) цвета. Для этих металлов в чистом состоянии характерны превосходные механические свойства, при загрязнении же кислородом, азотом, углеродом, бором, водородом и др. они теряют пластичность и становятся тверды-

* В состав подгруппы ванадия входит также полученный искусственно элемент № 105 дубний Db, который в настоящем пособии не рассматривается.

Таблица 13.6. Некоторые свойства элементов подгруппы ванадия

Элемент	V	Nb	Ta
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$	$5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$
Радиус атома, нм	0,136	0,147	0,149
Плотность, г/см ³	5,96	8,58	16,69
Температура плавления, °С	1710	2487	2997
Температура кипения, °С	3450	4930	5425
Электродный потенциал, В	$\varphi_{V^{2+}/V}^0 = -1,18$ $\varphi_{V^{3+}/V}^0 = -0,87$	$\varphi_{Nb^{3+}/Nb}^0 = -1,10$	—

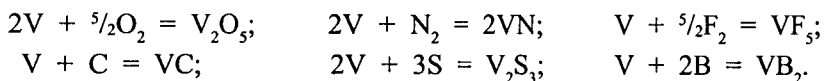
ми и хрупкими. Наиболее важные константы этих элементов приведены в табл. 13.6.

Как видно из табл. 13.6, у атома ниобия имеет место «провал» одного электрона с s -подуровня внешнего уровня на d -подуровень предвнешнего уровня. В химических реакциях атомы ванадия, ниобия и тантала могут участвовать двумя – пятью электронами, образуя соединения, в которых эти элементы проявляют степень окисления +II, +III, +IV и +V. Для ниобия и тантала известны оксиды Nb₂O и Ta₂O – единственные соединения Nb (I) и Ta (I). Наиболее устойчивы соединения элементов подгруппы ванадия, в которых они имеют степень окисления +V, поскольку при отдаче пяти электронов структура атомов этих элементов приобретает устойчивую конфигурацию из восьми электронов $s^2 p^6$, подобную конфигурации атома благородного газа.

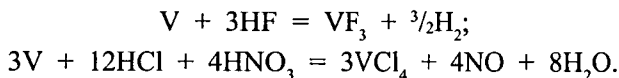
Следует отметить, что влияние лантаноидного сжатия в случае d -элементов 6-го периода (Hf–Hg) приводит к тому, что пары Zr–Hf, Nb–Ta, Mo–W и т. д. обладают особенно близкими химическими свойствами, а их более легкие аналоги – Ti, V, Cr и др. – заметно отличаются от них. Из-за близости химических свойств пары Zr–Hf, Nb–Ta часто называют элементами-близнецами, в пользу чего свидетельствуют, в частности, очень близкие значения атомных радиусов этих элементов, благодаря чему они образуют многочисленные изоморфные соединения*.

* *Изоморфизм* – это способность аналогичных по свойствам атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы (так называемые *твердые растворы замещения*).

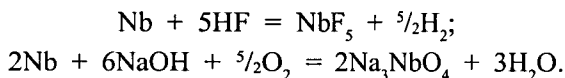
В свободном виде элементы подгруппы ванадия при обычных условиях очень устойчивы на воздухе и в воде. Однако при нагревании они взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, азотом, углем, бором и др. Например:



Ванадий реагирует с концентрированными плавиковой и азотной кислотами, царской водкой и расплавленными щелочами:



Ниобий и тантал растворяются в HF, в смеси HF с HNO₃ и в расплавленных щелочах:



При нагревании в кислороде все три металла образуют оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_5$, а также низшие оксиды: VO, V_2O_3 , VO_2 , Nb_2O_5 , NbO, Nb_2O_3 , NbO_2 , Ta_2O_5 , TaO, TaO_2 . Закономерно изменяется характер высших оксидов: V_2O_5 — кислотный оксид, образует кислоту HVO_3 ; Nb_2O_5 обладает слабокислотными, а Ta_2O_5 — амфотерными свойствами. Низшие оксиды проявляют основные свойства.

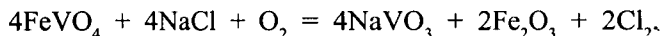
Получение металлов подгруппы ванадия. По своему содержанию в земной коре ванадий относится к числу довольно распространенных элементов ($1,5 \cdot 10^{-2}$ %), однако элемент этот чрезвычайно распылен и богатые месторождения его минералов встречаются очень редко. Содержание ниобия и тантала в земной коре значительно меньше, чем ванадия: Nb — $2 \cdot 10^{-4}$ %, Ta — $2 \cdot 10^{-5}$ %.

Основным минералом ванадия является *ванадинит* $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ (свинцово-ванадиевый аналог апатита, изоморфен апатиту*). Ниобий и тантал встречаются в природе обычно вместе в виде минералов *колумбита* (ниобата железа) $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ и *танталита* (танталата железа) $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ (часто встречаются изоморфные смеси колумбита и танталита, содержащие Mn(II)).

Соединения ванадия сопутствуют железным рудам, поэтому в доменном процессе большая часть ванадия переходит в чугуны. При

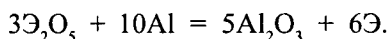
* Формула апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X = F, Cl, OH⁻.

производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие ортованадат железа (III) FeVO_4 . При прокаливании шлака с NaCl образуется метаванадат натрия NaVO_3 :

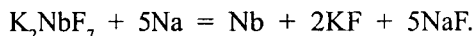


Действуя на образовавшийся метаванадат натрия разбавленной серной кислотой, получают оксид ванадия (V) V_2O_5 .

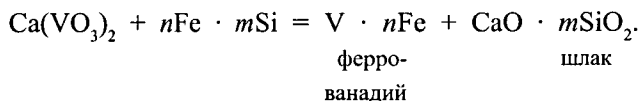
Технология получения металлов подгруппы ванадия в конечном счете сводится к восстановлению их высших оксидов методом алюминотермии:



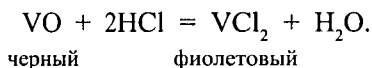
Ниобий получают также металлотермическим восстановлением двойной соли $\text{NbF}_5 \cdot 2\text{KF}$ (восстановители Na , K):



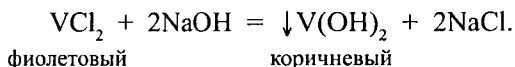
Трудность выделения чистого ванадия привела к широкому применению феррованадия, получаемого восстановлением ферросилицием метаванадата кальция (или смеси оксидов ванадия и железа в присутствии оксида кальция CaO):



Гидроксиды ванадия. Каждому из оксидов ванадия соответствует ряд соединений. Так, при растворении оксида ванадия (II) в разбавленных кислотах образуется соль ванадия (II):

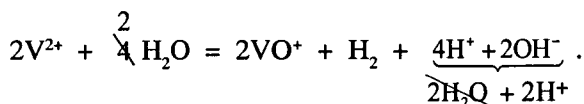
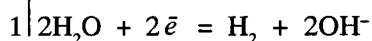
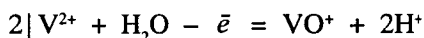
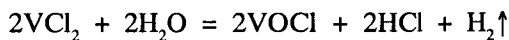


При действии на полученный раствор щелочью выпадает осадок гидроксида ванадия (II):

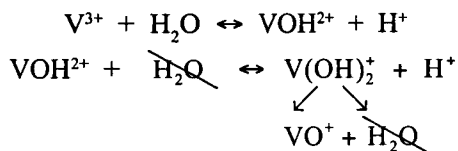


Соединения ванадия (II) обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами; они неустойчивы, на воздухе и в воде легко окисляются, переходя в соединения ванадия (III).

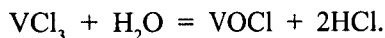
Например:



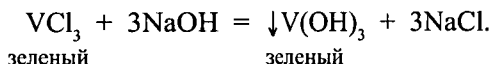
Хлорид оксованадия (III) VOCl образуется в результате гидролиза хлорида ванадия (III) VCl_3 :



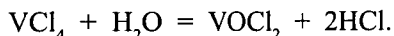
или



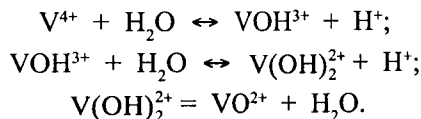
Гидроксид ванадия (III) образуется в виде хлопьевидного осадка при действии на раствор солей ванадия (III) щелочью или аммиаком:



Из солей ванадия (IV) наибольшее значение имеет тетрахлорид ванадия VCl_4 (тяжелая маслянистая жидкость красно-бурого цвета), который получают синтезом из металлического ванадия и хлора. Тетрахлорид ванадия очень легко гидролизуеться с образованием хлорида оксованадия (IV) (или хлорида ванадила) VOCl_2 :



В сокращенном ионном виде гидролиз VCl_4 можно представить с помощью следующих уравнений:



Суммарное уравнение: $\text{V}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+.$

$$\begin{aligned}\text{VO}_2 + 2\text{NaOH} &= \text{Na}_2\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}; \\ 4\text{VO}_2 + 2\text{KOH} &= \text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}.\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\text{VO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 &= \text{V}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}; \\ \text{V}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{VOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4.\end{aligned}$$

475

створ окрашивает лакмус в красный цвет, что свидетельствует о его кислотных свойствах.

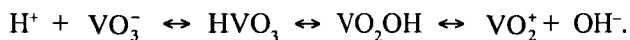
Для ванадия (V) известны три кислоты:

H_3VO_4 – ортованадиевая ($3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 = \text{H}_6\text{V}_2\text{O}_8 = 2\text{H}_3\text{VO}_4$);

$\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ – пированадиевая ($\text{H}_6\text{V}_2\text{O}_8 = \text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$);

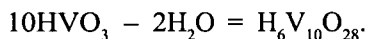
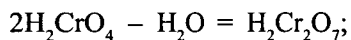
HVO_3 – метаванадиевая ($\text{H}_3\text{VO}_4 = \text{HVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

В отличие от кислот фосфора, для которого наиболее устойчивой является ортофосфорная кислота H_3PO_4 , для ванадия наиболее устойчивой является метаванадиевая кислота HVO_3 , относящаяся к числу слабых кислот ($K_d = 1 \cdot 10^{-4}$). HVO_3 способна диссоциировать как по кислотному, так и по основному типам:

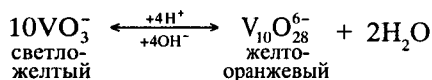


Растворы солей метаванадиевой кислоты имеют светло-желтую окраску за счет сложных метаванадат-ионов $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$.

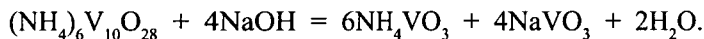
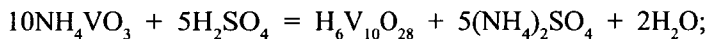
Для ванадия очень характерно образование изополикислот, состав которых может быть представлен формулой $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Так, при $x = 5$, $y = 3$ образуется декаванадиевая кислота $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Поликислоты образуются из простых кислот (монокислот) путем конденсации: две или несколько молекул монокислот отщепляют воду, образуя новые соединения. Например:



Переход в растворе от метаванадатов к декаванадатам и обратно связан с pH среды и описывается следующими уравнениями:

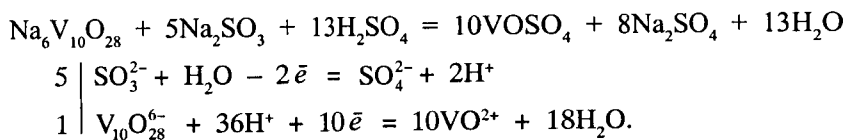


или в молекулярной форме:

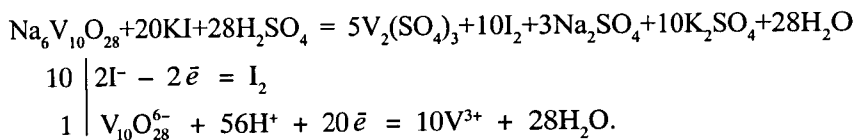


Окислительно-восстановительные свойства соединений ванадия.
Соединения ванадия (V) проявляют окислительные свойства. Например, при взаимодействии с сульфитом натрия они восстанавливаются:

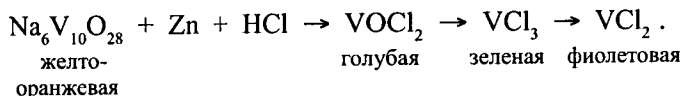
ливаются до солей ванадила. Так как этот процесс идет в кислотной среде, то в реакции участвуют декаванадат-ионы:



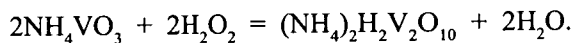
При взаимодействии с более сильным восстановителем KI степень окисления ванадия меняется от +V до +III:



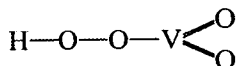
Если же в качестве восстановителя взять металлический цинк (еще более сильный восстановитель), то происходит последовательное восстановление ванадия (V) до степени окисления +IV, +III и +II (о чем свидетельствует последовательное изменение цвета раствора):



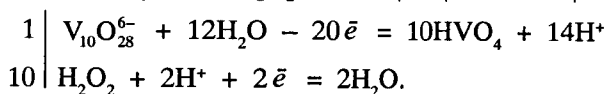
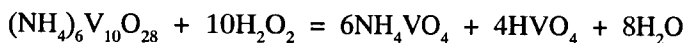
Для элементов подгруппы ванадия очень характерно образование пероксоединений. Так, при действии пероксида водорода H_2O_2 на растворы метаванадатов получают желтые или оранжевые соли (пероксованадаты) невыделенных в свободном состоянии перокси кислот общей формулы $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_x$, где $x > 7$. Перокси кислоты можно рассматривать как производные пированадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$, из которой они получают путем замены части атомов кислорода на пероксогруппу ($-\text{O}-\text{O}-$). Например:



В нейтральной и щелочной средах пероксованадаты устойчивы, но при подкислении раствора они разлагаются с выделением кислорода и образованием свободных перокси кислот, по составу соответствующих метаформе HVO_4 , или



Например:



С физиологической точки зрения растворимые соединения ванадия в больших количествах токсичны для человека и животных: они разрушают белки путем последовательного их восстановления и окисления.

Применение металлов подгруппы ванадия. Благодаря высокой температуре плавления, малому удельному весу по сравнению с железом, хорошей коррозионной стойкости металлический ванадий и его сплавы используются в качестве конструкционных материалов. Наличие ванадия в сталях способствует облагораживанию структуры металла, удалению азота из металла, улучшению механических свойств, т. е. увеличению пластичности, устойчивости к истиранию и удару, коррозионной стойкости и твердости. Ванадиевые стали применяются в производстве локомотивов, авиационных и тракторных моторов и для других целей.

Соединения ванадия находят применение в химической промышленности в качестве катализаторов, например в производстве серной кислоты контактным методом; некоторые соединения ванадия (например, V_2O_5) непосредственно служат красителями для стекла и керамики.

Металлический ниобий благодаря большой способности к эмиссии электронов, а также способности адсорбировать при нагревании различные газы, применяется в вакуумной технике, радиотехнике, радиолокационной и рентгеновской аппаратуре. Благодаря своим свойствам металлический ниобий может заменять платину; он служит для изготовления тиглей, капсул, дистилляционных приборов в химических лабораториях.

Сплавы ниобия и тантала, будучи термостойкими сплавами с превосходными техническими характеристиками, незаменимы в областях техники высоких скоростей; это — материал для сверхзвуковых самолетов, ракет, межпланетных станций и др. Стали, содержащие ниобий, используются в реактивных турбинах, цилиндрах высокого давления и вращающихся деталях,

подвергающихся различным сильным воздействиям. Поскольку металлический ниобий увеличивает прочность сварки, стали, содержащие ниобий, служат для сварки металлов.

Металлический тантал находит самое разнообразное применение. В химической промышленности применяют изготовленные из тантала дистилляционные аппараты, трубопроводы, змеевики для охлаждения или нагревания, кипятильники, резервуары, цистерны, электроды и т. д. Металлический тантал широко используют в электронной промышленности. В электронно-вычислительных машинах применяют криотроны – мельчайшие детали из тантала и ниобия. В области хирургии используют аппараты, инструменты, пластинки и нити из тантала. Тонкие танталовые нити служат для сшивания кровеносных сосудов и нервов, а более толстые нити и пластины из тантала используют в костной хирургии. Металлический тантал успешно заменяет платину, золото, серебро и их сплавы в аппаратуре химической промышленности. Он служит катализатором получения искусственных алмазов из графита, применяется для получения термостойких, жаропрочных, сверхтвердых, нержавеющей сплавов, обладающих большой химической стойкостью.

Из перечисленных областей применения металлов подгруппы ванадия очевидно, что это одни из наиболее ценных металлов современной техники.

13.7. Подгруппа титана

В побочную подгруппу IV группы периодической системы входят элементы титан Ti, цирконий Zr и гафний Hf*. Наиболее важные константы этих элементов представлены в табл. 13.7.

Вступая в химические реакции, атомы титана, циркония и гафния отдают два – четыре электрона, образуя соединения, в которых эти элементы проявляют степень окисления +II, +III и +IV. Самым устойчивым соединениям соответствует степень окисления +IV, поскольку при отдаче четырех электронов атомы этих элементов приобретают устойчивую конфигурацию из восьми электронов s^2p^6 , подобную конфигурации атома благородного газа.

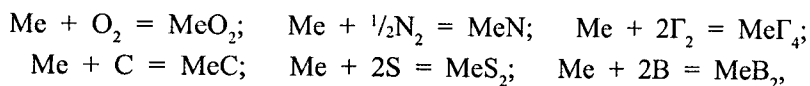
* В состав подгруппы титана входит также полученный искусственно элемент № 104 резерфордий Rf, который в настоящем пособии не рассматривается.

Таблица 13.7. Некоторые свойства элементов подгруппы титана

Элемент	Ti	Zr	Hf
Строение внешнего и предвнешнего электронных уровней атома	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	$5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
Радиус атома, нм	0,147	0,160	0,162
Плотность, г/см ³	4,49	6,25	13,31
Температура плавления, °C	1677	1855	2222
Температура кипения, °C	3277	44,74	5280
Электродный потенциал, В	$\varphi_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^0 = -1,63$	$\varphi_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^0 = -1,56$	$\varphi_{\text{Hf}^{4+}/\text{Hf}}^0 = -1,70$

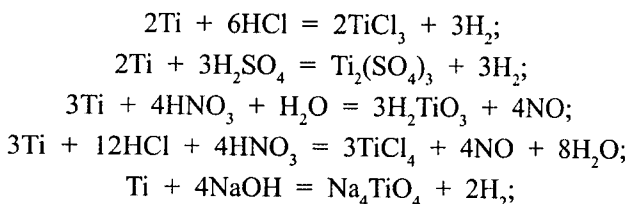
Как отмечалось выше*, из-за лантаноидного сжатия элементы Zr и Hf обладают особенно близкими химическими свойствами, в пользу чего свидетельствуют, в частности, очень близкие значения атомных радиусов этих элементов (см. табл. 13.7).

В свободном состоянии элементы подгруппы титана – серебристо-белые тугоплавкие металлы; титан относится к легким, цирконий и гафний – к тяжелым металлам**. При обычных условиях они коррозионноустойчивы на воздухе и в воде (вследствие образования на их поверхности защитной оксидной пленки состава MeO_2). При нагревании реагируют с кислородом, галогенами, серой, азотом, углем, бором:



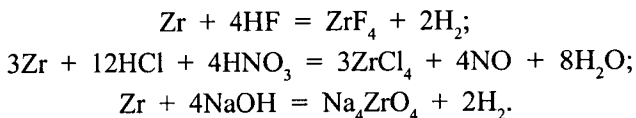
где Me – Ti, Zr, Hf; Г – F, Cl, Br, I.

С соляной, серной и азотной кислотами взаимодействует только титан, тогда как Zr и Hf растворяются только в концентрированной плавиковой кислоте, царской водке и расплавах щелочных металлов:



* См. характеристику химических свойств элементов подгруппы ванадия.

** Металлы с плотностью меньше 5 г/см³ называются *легкими*, остальные – *тяжелыми*.

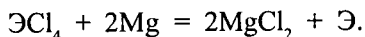


Металлы подгруппы титана при сжигании их в кислороде образуют устойчивые, тугоплавкие оксиды типа MeO_2 , мало растворимые в воде и в разбавленных растворах кислот и щелочей. Однако при сплавлении со щелочами они образуют соли типа Na_4MeO_4 и Na_2MeO_3 . Оксидам соответствуют гидроксиды — H_4TiO_4 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$, основной характер усиливается от титана к гафнию, что связано с усилением металлических свойств элементов.

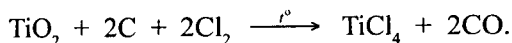
Получение металлов подгруппы титана. По своему содержанию в земной коре титан относится к числу довольно распространенных элементов (0,44 %). Основными минералами титана являются *рутил* (диоксид титана) TiO_2 , *ильменит* (титанат железа) FeTiO_3 и *перовскит* (титанат кальция) CaTiO_3 .

Цирконий и гафний относятся к числу рассеянных элементов (соответственно $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $4,5 \cdot 10^{-4}$ %). Наиболее важными минералами циркония являются *циркон* (силикат циркония) ZrSiO_4 и *бадделит* (диоксид циркония) ZrO_2 . Гафний самостоятельных минералов не образует и всегда сопутствует цирконию.

Поскольку при высоких температурах Ti, Zr и Hf проявляют высокую химическую активность, выделение их в чистом виде представляет значительные трудности. Эти металлы получают в основном магнийтермическим или натрийтермическим восстановлением соответствующих галогенидов в атмосфере аргона или гелия:



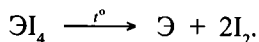
Например, если сырьем является ильменит FeTiO_3 , то его обрабатывают концентрированным раствором H_2SO_4 и получают сульфаты FeSO_4 и TiOSO_4 . Гидролизом TiOSO_4 выделяют диоксид титана TiO_2 , который затем превращают в тетрахлорид по реакции:



Металлические Zr и Hf получают натрийтермическим восстановлением не только тетрахлоридов ZrCl_4 и HfCl_4 , но и комплексных фторидов K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 :



Очень чистые металлы получают термическим разложением иодидов:



Рассмотрим этот процесс на примере получения очень чистого титана.

Тетраиодид титана TiI_4 получают прямым взаимодействием металлического титана или титаноалюминиевых сплавов с элементарным иодом при 200°C в вакуумированном сосуде. Соединение TiI_4 сублимируется (возгоняется) при 377°C , и его пары, соприкасаясь с титановой проволокой, нагретой до $1100\ldots 1400^\circ\text{C}$, разлагаются; металлический титан оседает на проволоку, а пары иода конденсируются на холодной части прибора. Таким путем получают прутки металлического титана диаметром $5\ldots 30$ мм.

На рис. 13.2 изображен сосуд из тугоплавкого стекла для получения металлического титана. Через отверстие *A* поступают порошкообразный титан и иод, через отверстие *B* откачивают воздух. Электроды B_1 и B_2 – вольфрамовые, а проволока Γ – из титана. В ходе процесса сосуд нагревают до 600°C в электрической печи, а проволока нагревается до $1100\ldots 1400^\circ\text{C}$ электрическим током.

Этим путем получают металлический титан высокой чистоты, поскольку большинство примесей, содержащихся в исходном металле, или не реагирует с иодом, или не образует летучих при 377°C иодидов. Металлический титан, полученный этим способом, очень пластичен, прочен и легко поддается механической обработке.

Методом термической диссоциации могут быть получены в чистом состоянии и другие металлы: Zr, Hf, Ge, V, Nb, Ta.

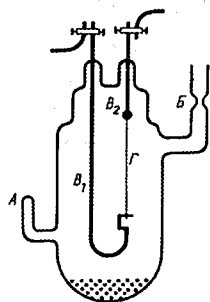
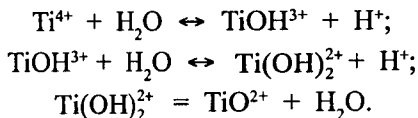


Рис. 13.2. Сосуд для получения титана термической диссоциацией TiI_4

Свойства соединений титана. В своих соединениях титан преимущественно четырехвалентен, но сравнительно легко образует также соединения, в которых он проявляет степень окисления +III. Соединения титана (II) немногочисленны, получают их с большим трудом и весьма неустойчивы, так как легко окисляются в соединения титана (III).

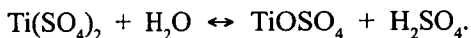
Четырехвалентный титан весьма склонен к образованию анионов, например: $[\text{TiO}_3]^{2-}$ – титанат-ион, $[\text{TiF}_6]^{2-}$ – фторотитанат-ион, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ – хлоротитанат-ион, $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ – сульфатотитанат-ион.

Все растворимые соединения титана (IV) очень сильно гидролизуются. При неполном гидролизе получают оксисоли типа TiOX_2 , которые можно рассматривать как производные от титанил-иона TiO^{2+} . Например, гидролиз сульфата титана (IV) можно описать следующими уравнениями реакций:

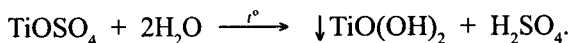


Суммарное уравнение: $\text{Ti}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$.

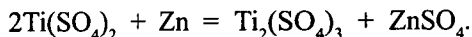
Или в молекулярном виде:



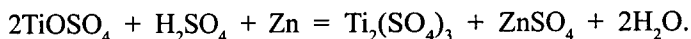
При кипячении же раствора гидролиз идет дальше с образованием белого осадка гидроксида титанила $\text{TiO}(\text{OH})_2$, или, что то же, метатитановой кислоты H_2TiO_3 :



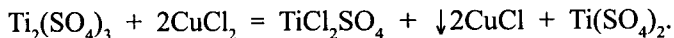
Соединения титана (IV) могут проявлять окислительные свойства. Так, если в водный раствор сульфата титана (IV) внести кусочек металлического цинка, то бесцветный раствор приобретет фиолетовый цвет, характерный для иона Ti^{3+} :



С учетом гидролиза сульфата титана (IV) уравнение этой реакции запишется так:



Соли титана (III) проявляют восстановительные свойства. Так, если к полученному выше раствору сульфата титана (III) прибавить раствор хлорида меди (II), то фиолетовая окраска этого раствора исчезнет (раствор обесцветится) и выпадет белый осадок хлорида меди (I):

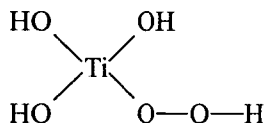


С учетом гидролиза солей титана (IV) уравнение этой реакции запишется так:

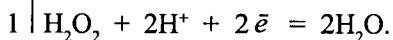
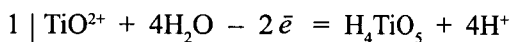
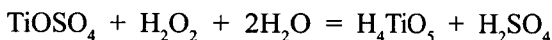


Для элементов подгруппы титана характерно образование пероксосоединений. Так, если к подкисленному раствору сульфата титана (IV) прилить раствор пероксида водорода H_2O_2 , то раствор приобретет оранжевый цвет, характерный для пероксотитановых кислот.

Простейшей из пероксотитановых кислот является кислота состава H_4TiO_5 , которая получается путем замены одного атома кислорода в молекуле гидроксида титана (IV) на пероксогруппу ($-O-O-$):



Получение пероксотитановой кислоты можно представить в виде уравнения реакции:



В аналитической химии реакция получения монопероксокислоты H_4TiO_5 лежит в основе колориметрического метода определения титана.

Применение металлов подгруппы титана. Титан и его сплавы отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре (эти сплавы используются главным образом в самолетостроении и ракетостроении). Высокая прочность титана и его исключительная инертность по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, делают его незаменимым материалом для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

При высокой температуре титан очень активно соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и углеродом, поэтому его применяют для удаления газов из расплавленного металла и получения однородного литья, а также в вакуумной технике (для получения глубокого вакуума). Оксид титана TiO_2 применяется в качестве катализатора во многих органических синтезах. Белила на основе TiO_2 (так называемые титановые белила) характеризуются высокой

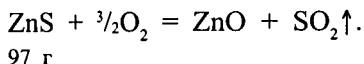
прочностью, кислотостойкостью и в отличие от свинцовых белил не ядовиты и не темнеют на воздухе под действием H_2S .

Цирконий является конструкционным материалом для атомных реакторов, так как он почти не захватывает медленные (тепловые) нейтроны и обладает высокой стойкостью против коррозии и механической прочностью при высоких температурах. Гафний, наоборот, весьма активно поглощает нейтроны, благодаря чему используется в регулирующих и защитных устройствах атомных реакторов. Оксиды циркония и гафния ZrO_2 и HfO_2 , как и оксид титана TiO_2 , применяются при изготовлении тугоплавких стекол и жаропрочной лабораторной аппаратуры.

Задания к главе 13

13.1. Определите, сколько молей сернистого газа (н. у.) выделится при обжиге 300 г сфалеритового концентрата, содержащего 97 % ZnS .

Решение. При обжиге сфалерита сульфид цинка превращается в оксид:



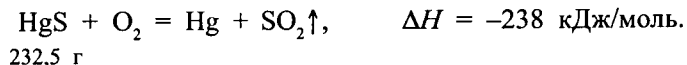
Из уравнения реакции следует, что при обжиге 97 г ZnS образуется 1 моль SO_2 . По условию задачи, обжигу подвергается $(300 \cdot 0,97) = 291$ г ZnS . Составляем пропорцию:

из 97 г ZnS образуется 1 моль SO_2 ;
из 291 г ZnS образуется x моль SO_2 ,

откуда $x = 291/97 = 3$ моль SO_2 .

13.2. Определите, сколько кДж теплоты выделится при обжиге 186 г киновари, если значение энтальпии этой реакции равно -238 кДж/моль.

Решение. Путем обжига киновари получают ртуть:



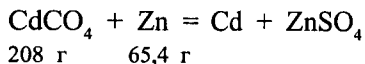
Из уравнения реакции следует, что при обжиге 232,5 г HgS выделяется 238 кДж теплоты. По условию задачи, обжигу подвергается 186 г HgS . Составляем пропорцию:

при обжиге 232,5 г HgS выделяется 238 кДж теплоты;
при обжиге 186 г HgS выделяется x кДж теплоты,

откуда $x = (186 \cdot 238) / 232,5 = 190$ кДж.

13.3. Определите, сколько граммов цинка надо затратить для восстановления 1 кг 1%-ного раствора сульфата кадмия.

Решение. Из уравнения реакции



следует, что для восстановления 208 г CdSO_4 требуется 65,4 г Zn. По условию задачи, восстановлению подвергается $(1000 \text{ г} \cdot 0,01) = 10 \text{ г}$ CdSO_4 .

Составляем пропорцию:

для восстановления 208 г CdSO_4 требуется 65,4 г Zn;
для восстановления 10 г CdSO_4 требуется x г Zn,

откуда $x = 65,4/208 = 3,14$ г Zn.

13.4. Определите моляльную концентрацию натрия в амальгаме, полученной растворением 5,75 г натрия в 250 г ртути.

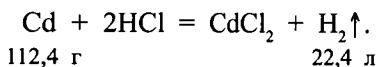
Решение. Моляльная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на 1000 г растворителя. В данном случае растворителем является ртуть. Составляем пропорцию:

5,75 г натрия растворено в 250 г ртути;
 x г натрия растворено в 1000 г ртути,

откуда $x = 575/25 = 23$ г натрия, или 1 моль / 1000 г ртути, т. е. получается одномоляльный раствор.

13.5. Рассчитайте процентный состав амальгамы кадмия, если известно, что при взаимодействии 200 г этой амальгамы с соляной кислотой выделилось 11,2 л водорода (н. у.).

Решение. Составляем уравнение реакции, учитывая, что с кислотой взаимодействует только кадмий (ртуть стоит в ряду напряжений после водорода):



По условию задачи, в результате реакции выделилось 11,2 л водорода. Составляем пропорцию:

при растворении 112,4 г Cd выделяется 22,4 л H_2 ;

при растворении x г Cd выделяется 11,2 л H_2 ,

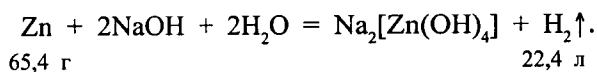
откуда $x = (112,4 \cdot 11,2) / 22,4 = 56,2$ г Cd.

Следовательно, в амальгаме содержится

$$(56,2 \cdot 100) / 200 = 28,1 \% \text{ Cd} \quad \text{и} \quad 100 - 28,1 = 71,9 \% \text{ Hg}.$$

13.6. Определите, сколько литров водорода (н. у.) выделится при растворении в щелочи сплава, содержащего 30 % цинка, 60 % магния и 10 % меди.

Решение. Составляем уравнение реакции, учитывая, что в водном растворе щелочи растворяется только цинк:



По условию задачи, в реакции участвует $(90 \text{ г} \cdot 0,3) = 27 \text{ г Zn}$. Составляем пропорцию:

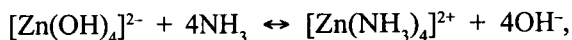
при растворении 65,4 г Zn выделяется 22,4 л H_2 ;

при растворении 27 г Zn выделяется x л H_2 ,

откуда $x = (27 \cdot 22,4) / 65,4 = 9,25$ л H_2 .

13.7. Определите, в каком направлении более вероятно протекание данной реакции: $K_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 2\text{KOH}$.

Решение. Сокращенное ионное уравнение данной реакции запишется так:



следовательно, на практике будет идти та реакция (прямая или обратная), которая сопровождается образованием более устойчивого комплексного иона.

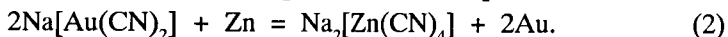
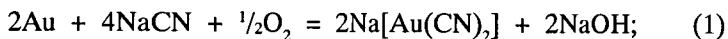
Устойчивость комплексного иона характеризуется величиной константы нестойкости K_n : чем меньше K_n , тем устойчивее комплексный ион. В данном случае более устойчивым является тетрагидроксоцинкат-ион: K_n этого иона равна $7 \cdot 10^{-16}$, а K_n иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равна $2 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, более вероятна обратная реакция:



13.8. При переработке 7 т золотоносной руды было израсходовано 45,8 кг цинка. Рассчитайте процентное содержание

золота в руде. Сколько граммов золота извлечено из руды, если было получено 380 г дицианоаурата (I) натрия?

Решение. Извлечение золота из золотоносной руды состоит из двух стадий. Сначала путем обработки руды раствором NaCN (с участием кислорода воздуха) получают раствор комплексной соли $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, а затем вытесняют из него золото цинком:



Из уравнения (2) следует, что если в реакции участвует 1 моль (65,4 г) цинка, то в результате образуется 2 моля (394 г) золота; следовательно, для нахождения массы золота можно воспользоваться пропорцией:

при взаимодействии 65,4 г Zn образуется 394 г Au;

при взаимодействии 45,8 г Zn образуется x г Au,

откуда $x = (45,8 \cdot 394) / 65,4 = 276$ г Au.

Поскольку реально было израсходовано $7 \cdot 10^6$ г руды, то процентное содержание золота в этой руде составляет

$$(276 \cdot 100) / (7 \cdot 10^6) = 0,004 \text{ \%}.$$

Из уравнения (1) следует, что из 1 моля (197 г) золота образуется 1 моль (272 г) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, следовательно, для нахождения массы извлеченного из руды золота можно воспользоваться пропорцией:

из 197 г Au образуется 272 г $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$;

из y г Au образуется 380 г $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$,

откуда $y = (197 \cdot 380) / 272 = 275$ г Au.

13.9. Рассчитайте процентное содержание меди в руде, содержащей 17,3 % халькозина (Cu_2S).

Решение. Поскольку в 100 г руды содержится 17,3 г Cu_2S , а в 1 моле (160 г) Cu_2S содержится 2 моля (128 г) Cu, то для нахождения процентного содержания меди в руде воспользуемся пропорцией:

в 160 г Cu_2S содержится 128 г Cu;

в 17,3 г Cu_2S содержится x г Cu,

откуда $x = (17,3 \cdot 128) / 160 = 13,8$ г, или 13,8 % Cu.

13.10. Рассчитайте, сколько граммов серебра содержится в 2 кг руды, содержащей 87,3 % аргентита (Ag_2S).

Решение. Поскольку в 2 кг руды содержится $2 \cdot 0,873 = 1,746$ кг Ag_2S , а в 1 моле (248 г) Ag_2S содержится 2 моля (216 г) Ag, то искомую массу серебра можно рассчитать из следующей пропорции:

в 248 г Ag_2S содержится 216 г Ag;
в 1746 г Ag_2S содержится x г Ag,

откуда $x = (1746 \cdot 216)/248 = 1520$ г Ag.

13.11. В результате травления 14 кг стального листа серной кислотой образовалось 415 г соли. Какова потеря металла (%)?

Решение. При травлении 1 моля (56 г) железа серной кислотой образуется 1 моль (152 г) FeSO_4 , следовательно, для нахождения массы прореагировавшего железа можно воспользоваться пропорцией:

152 г FeSO_4 образуется из 56 г Fe;
415 г FeSO_4 образуется из x г Fe,

откуда $x = (415 \cdot 56)/152 = 153$ г Fe.

Таким образом, потеря металла составляет: $(153 \cdot 100) / 14000 = 1,1$ %.

13.12. При хлорировании сплава железа с кобальтом, содержащего 33 % Fe, образовалось 58 г соли кобальта. Какова масса прореагировавшего сплава?

Решение. При хлорировании сплава из 1 моля (59 г) кобальта образуется 1 моль (130 г) CoCl_2 , следовательно, для нахождения массы прореагировавшего кобальта можно воспользоваться пропорцией:

130 г CoCl_2 образуется из 59 г Co;
58 г CoCl_2 образуется из x г Co,

откуда $x = (58 \cdot 59)/130 = 26,3$ г Co.

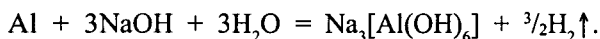
Так как сплав содержит 67 % кобальта, то для нахождения массы прореагировавшего сплава воспользуемся следующей пропорцией:

67 % сплава составляют 26,3 г;
100 % сплава составляют y г,

откуда $y = (100 \cdot 26,3)/67 = 39,3$ г.

13.13. При обработке 80 г сплава никеля с алюминием раствором едкого натра выделилось 28 л водорода (н. у.). Определите процентное содержание никеля в сплаве.

Решение. С водным раствором щелочи взаимодействует лишь алюминий, причем при взаимодействии 1 моля (27 г) алюминия образуется 1,5 моля (33,6 л) водорода:



Рассчитаем массу прореагировавшего алюминия:

33,6 л H_2 образуется при растворении 27 г Al;

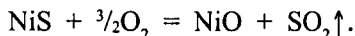
28 л H_2 образуется при растворении x г Al,

откуда $x = (28 \cdot 27)/33,6 = 22,5$ г Al.

Следовательно, сплав содержит $(22,5 \cdot 100)/80 = 28\%$ Al и $100 - 28 = 72\%$ Ni.

13.14. Принимая содержание кислорода в воздухе равным 20 % (об.), рассчитайте объем воздуха (м^3), расходуемого на обжиг 50 кг миллерита (NiS).

Решение. При обжиге 1 киломоля (91 кг) NiS расходуется 1,5 киломоля ($33,6 \text{ м}^3$) кислорода:



Рассчитаем объем кислорода, расходуемого для обжига 50 г NiS :

для обжига 91 кг NiS расходуется $33,6 \text{ м}^3 \text{ O}_2$;

для обжига 50 кг NiS расходуется $x \text{ м}^3 \text{ O}_2$,

откуда $x = (50 \cdot 33,6)/91 = 18,5 \text{ м}^3 \text{ O}_2$.

Поскольку кислород составляет $\frac{1}{5}$ часть воздуха, то воздуха необходимо взять в 5 раз больше: $18,5 \cdot 5 = 92,5 \text{ м}^3$.

13.15. При синтезе тетракарбонила никеля из 25 г никеля получено 70 г его тетракарбонила. Рассчитайте процентное содержание примесей в исходном никеле.

Решение. Согласно уравнению реакции, из 1 моля (59 г) никеля образуется 1 моль (171 г) $\text{Ni}(\text{CO})_4$: $\text{Ni} + 4\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$.

Рассчитаем массу чистого никеля, необходимую для получения 70 г его тетракарбонила:

для получения $171 \text{ г Ni}(\text{CO})_4$ требуется 59 г Ni ;

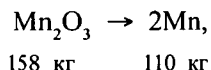
для получения $70 \text{ г Ni}(\text{CO})_4$ требуется $x \text{ г Ni}$,

откуда $x = (70 \cdot 59)/171 = 24 \text{ г Ni}$.

Реально же было израсходовано 25 г Ni, следовательно, исходный никель содержит $(25 - 24) \cdot 100 / 25 = 4$ % примесей.

13.16. Какую массу ферромарганца, содержащего 65 % марганца, можно получить из 395 кг браунита?

Решение. Из формульного состава браунита (Mn_2O_3) следует, что из 1 киломоля браунита можно получить путем восстановления 2 киломоля марганца:



поэтому можно составить следующую пропорцию:

из 158 кг Mn_2O_3 получается 110 кг марганца;

из 395 кг Mn_2O_3 получается x кг марганца,

откуда $x = (395 \cdot 110) / 158 = 275$ кг.

Учитывая, что ферромарганец содержит 65 % марганца, окончательно имеем:

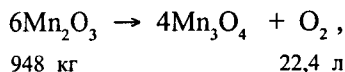
в 100 кг ферромарганца содержится 65 кг марганца;

в y кг ферромарганца содержится 275 кг марганца,

откуда $y = (275 \cdot 100) / 65 = 423$ кг ферромарганца.

13.17. Сколько литров кислорода выделится при превращении 830 г браунита в гаусманит ($T = 900$ °С, $P = 101,3$ кПа)?

Решение. Используя уравнение реакции



составим пропорцию:

из 948 г Mn_2O_3 образуется 22,4 л O_2 (н. у.);

из 830 г Mn_2O_3 образуется x л O_2 (н. у.),

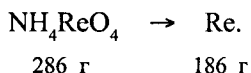
откуда $x = (830 \cdot 22,4) / 948 = 19,6$ л O_2 (н. у.).

Для перевода найденного объема O_2 к указанным в задаче условиям воспользуемся уравнением Клапейрона: $(P_0 \cdot V_0) / T_0 = (P \cdot V) / T$, в данном случае $P = P_0$, поэтому

$$V = (V_0 \cdot T) / T_0 = 19,6 \cdot (900 + 273) / 273 = 84,2 \text{ л.}$$

13.18. Какова масса перрената аммония, использованного для получения 300 г сплава Mo-Re, содержащего 40 % рения?

Решение. Из формульного состава перрената аммония следует, что из 1 моля перрената аммония можно получить путем восстановления 1 моль рения:



Учитывая, что в 300 г сплава содержится $0,4 \cdot 300 = 120$ г рения, составляем пропорцию:

из 268 г NH_4ReO_4 получается 186 г рения;

из x г NH_4ReO_4 получается 120 г рения,

откуда $x = (268 \cdot 120)/186 = 173$ г.

13.19. Рассчитайте массу вольфрама, полученного из 700 кг шеелита, если шеелит содержит 92 % основного вещества, а потери металла составляют 8 %.

Решение. Учитывая, что в 700 г руды содержится $700 \cdot 0,92 = 644$ кг CaWO_4 , а из 1 киломоля (288 кг) CaWO_4 получается 1 киломоль (184 кг) вольфрама, рассчитаем массу вольфрама (без учета потерь):

из 288 кг CaWO_4 получается 184 кг W;

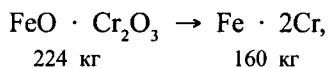
из 644 кг CaWO_4 получается x кг W,

откуда $x = (644 \cdot 184)/288 = 411$ кг W.

Поскольку потери металла составляют 8 %, то реальная масса полученного вольфрама составляет $411 \cdot 0,92 = 378$ кг.

13.20. Рассчитайте массу хромистого железняка, необходимую для получения 115 кг феррохрома.

Решение. Из 1 киломоля (224 кг) хромистого железняка получается 160 кг феррохрома:



следовательно, масса хромистого железняка, необходимая для получения 115 кг феррохрома, рассчитывается с помощью пропорции:

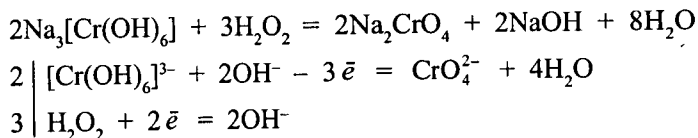
из 224 кг $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ получается 160 кг феррохрома;

из x кг $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ получается 115 кг феррохрома,

откуда $x = (224 \cdot 115)/160 = 161$ кг.

13.21. Рассчитайте массу окислителя, прореагировавшего с 0,24 г-экв восстановителя, в реакции, протекающей в щелочной среде между гексагидроксохроматом (III) натрия и пероксидом водорода.

Решение. Используя метод полуреакций, составим уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции:



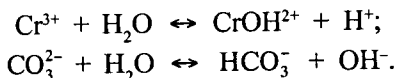
В данном случае 1 г-экв восстановителя равен $\frac{1}{3}$ моля $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (поскольку грамм-эквивалент восстановителя равен отношению молярной массы восстановителя к числу электронов, отдаваемых одной молекулой восстановителя в ходе реакции). Следовательно, в данной реакции 6 г-экв восстановителя взаимодействует с 3 молями (102 г) окислителя H_2O_2 , поэтому для нахождения массы окислителя воспользуемся пропорцией:

с 6 г-экв $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ взаимодействует 102 г H_2O_2 ;
с 0,24 г-экв $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ взаимодействует x г H_2O_2 ,

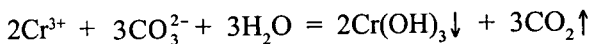
откуда $x = (0,24 \cdot 102)/6 = 4$ г H_2O_2 .

13.22. Рассчитайте массу газа, образовавшегося при смешивании водных растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , если масса сульфата хрома составляет 9,8 г.

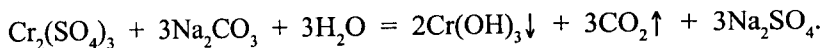
Решение. Уравнения реакций гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 в ионной форме запишутся так:



При смешивании водных растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 катионы CrOH^{2+} взаимодействуют с анионами OH^- , образуя осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а катионы H^+ , в свою очередь, соединяются с анионами HCO_3^- , в результате чего образуется нестойкая угольная кислота H_2CO_3 , которая легко распадается на CO_2 и H_2O . Таким образом, суммарное уравнение реакции в ионной форме запишется так:



или в молекулярной форме:



Итак, в результате совместного гидролиза с участием 1 моля (392 г) сульфата хрома образуется 3 моля (132 г) диоксида углерода, следовательно, для нахождения массы CO_2 можно воспользоваться пропорцией:

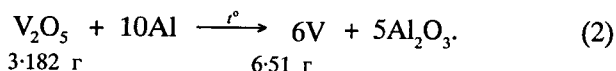
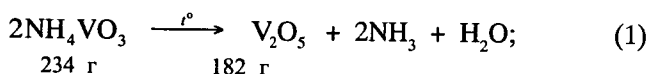
при участии 392 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ образуется 132 г CO_2 ;

при участии 9,8 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ образуется x г CO_2 ,

откуда $x = (9,8 \cdot 132)/392 = 3,3$ г CO_2 .

13.23. В результате прокаливании 50 г метаванадата аммония получено 35 г оксида ванадия (V). Чему равен выход этой реакции? Рассчитайте, сколько граммов ванадия можно получить алюминотермическим восстановлением 35 г V_2O_5 , если выход этой реакции составляет 72 %. Чему равен общий выход процесса получения ванадия?

Решение. В основе получения ванадия лежат две последовательно идущие химические реакции:



Согласно уравнению (1), имеем:

из 234 г NH_4VO_3 получается 182 г V_2O_5 ;

из 50 г NH_4VO_3 получается x г V_2O_5 ,

откуда $x = (50 \cdot 182)/234 = 39$ г V_2O_5 .

Поскольку реально было получено 35 г V_2O_5 , то выход реакции (1) составляет $(35 \cdot 100)/39 = 90$ %.

Согласно уравнению (2), имеем:

из 182 г V_2O_5 получается 102 г V;

из 35 г V_2O_5 получается y г V,

откуда $y = (35 \cdot 102)/182 = 19,6$ г V.

Учитывая, что выход реакции (2) составляет 72 %, окончательно получим $19,6 \cdot 0,72 = 14$ г V.

Теоретически общий выход процесса получения ванадия находим из пропорции:

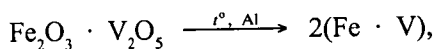
из 234 г NH_4VO_3 получается в итоге 102 г V;
из 50 г NH_4VO_3 получается в итоге z г V_2O_5 ,

откуда $z = (50 \cdot 102)/234 = 21,8$ г V.

Реально же получено 14 г V, следовательно, практический выход суммарного процесса получения ванадия составляет $(14 \cdot 100)/21,8 = 64$ %.

13.24. Полным восстановлением оксида ванадия (V) получено 80 г феррованадия с содержанием железа 58 %. Рассчитайте исходную массу V_2O_5 .

Решение. Феррованадий (сплав Fe–V) получают алюминотермическим восстановлением смеси оксидов Fe_2O_3 и V_2O_5 , следовательно, для количественных расчетов можно воспользоваться схемой



согласно которой из 1 моля (182 г) V_2O_5 путем восстановления образуется 2 моля (102 г) V.

Рассчитаем массу ванадия, учитывая, что его содержание в полученном феррованадии составляет 42 %: $80 \cdot 0,42 = 33,6$ V.

Для нахождения массы V_2O_5 , израсходованной для получения 33,6 г ванадия, воспользуемся пропорцией:

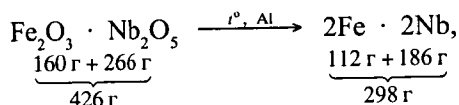
из 182 г V_2O_5 получается 102 г V;

из x г V_2O_5 получается 33,6 г V,

откуда $x = (182 \cdot 33,6)/102 = 60$ г V_2O_5 .

13.25. Рассчитайте процентное содержание ниобия в феррониобии, полученном в результате полного восстановления смеси 40 г Fe_2O_3 и 66,5 г Nb_2O_5 .

Решение. Феррониобий (сплав Fe–Nb) получают алюминотермическим восстановлением смеси оксидов Fe_2O_3 и Nb_2O_5 , следовательно, для количественных расчетов можно воспользоваться схемой



Таким образом, имеем:

из 426 г смеси оксидов получается 298 г феррониобия;

из 106,5 г смеси оксидов получается x г феррониобия,

откуда $x = (106,5 \cdot 298)/426 = 74,5$ г феррониобия.

Учитывая формульный состав сплава Fe-Nb, рассчитаем массу ниобия в 74,5 г феррониобия:

в 149 г феррониобия содержится 93 г Nb;

в 74,5 г феррониобия содержится y г Nb,

откуда $y = (74,5 \cdot 93)/149 = 46,5$ г Nb.

Следовательно, в феррониобии содержится $(46,5 \cdot 100)/74,5 = 62,4$ % Nb.

Эту задачу можно решить иначе:

из 160 г Fe_2O_3 получается 112 г Fe;

из 40 г Fe_2O_3 получается x г Fe,

откуда $x = (40 \cdot 112)/160 = 28$ г Fe;

из 266 г Nb_2O_5 получается 186 г Nb;

из 66,5 г Nb_2O_5 получается y г Nb,

откуда $y = (66,5 \cdot 186)/266 = 46,5$ г Nb.

Таким образом, полученный феррониобий имеет массу $28 + 46,5 = 74,5$ г и в нем содержится $(46,5 \cdot 100)/74,5 = 62,4$ % Nb.

13.26. 149 г ниобия обработали хлором при температуре 312 °C и давлении 101,3 кПа. Рассчитайте объем полученного газообразного соединения.

Решение. Процесс хлорирования ниобия описывается уравнением реакции $\text{Nb} + \frac{5}{2}\text{Cl}_2 = \text{NbCl}_5$, из которого следует, что при хлорировании 1 моля (93 г) Nb образуется 1 моль (22,4 л) газообразного NbCl_5 (н. у.). Таким образом, имеем:

из 93 г Nb получается 22,4 л NbCl_5 ;

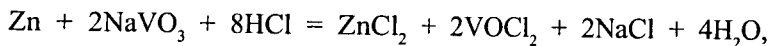
из 149 г Nb получается x л NbCl_5 ,

откуда $x = (149 \cdot 22,4)/93 = 36$ л NbCl_5 (н. у.).

Воспользовавшись уравнением Клапейрона и учтя, что в данном случае $P = P_0$, рассчитаем объем паров NbCl_5 при 312 °C (585 K): $V_0/T_0 = V/T$, откуда $V = V_0 \cdot T/T_0 = (36 \cdot 585)/273 = 77$ л NbCl_5 .

13.27. При растворении 1,5 г Zn в 65 мл солянокислого раствора метаванадата натрия образовалась соль ванадия (IV). Определите молярность исходного раствора.

Решение. Протекающая окислительно-восстановительная реакция описывается уравнением



из которого следует, что 1 моль (65,4 г) Zn взаимодействует с 2 молями NaVO_3 , что позволяет рассчитать число молей NaVO_3 , прореагировавших с 1,5 г цинка:

65,4 г Zn взаимодействует с 2 молями NaVO_3 ;

1,5 г Zn взаимодействует с x молями NaVO_3 ,

откуда $x = (1,5 \cdot 2)/65,4 = 0,05$ моля NaVO_3 .

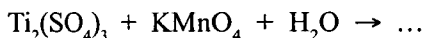
Рассчитаем молярность исходного раствора метаванадата натрия:

в 65 мл раствора содержится 0,05 моля NaVO_3 ;

в 1000 мл раствора содержится y молей NaVO_3 ,

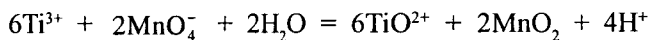
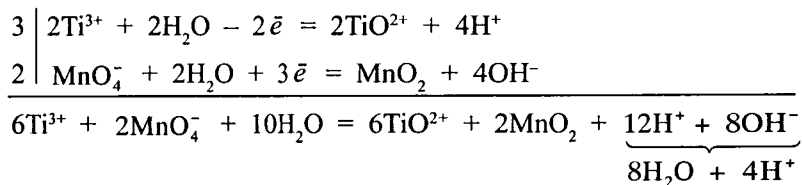
откуда $y = (1000 \cdot 0,05)/65 = 0,8$ моль/л.

13.28. Составьте уравнение реакции, протекающей между сульфатом титана (III) и перманганатом калия в нейтральной среде:



Укажите коэффициент при окислителе.

Решение. При взаимодействии с сильным окислителем (KMnO_4) сульфат титана (III) окислится до сульфата титана (IV), который вследствие гидролиза перейдет в сульфат титанила TiOSO_4 . Учитывая, что в нейтральной среде перманганат калия KMnO_4 восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 , составляем соответствующие полуреакции для процессов окисления и восстановления:



или в молекулярной форме:



Таким образом, в реакции участвуют 2 моля KMnO_4 .

13.29. При растворении 53 г смеси цинка с железом в избытке соляной кислоты выделилось 20,24 л газа (н. у.). Определите содержание (%) цинка в исходной смеси.

(Ответ: 31,5 %)

13.30. При растворении 10 г смеси цинка с железом в избытке водного раствора гидроксида натрия выделилось 2,24 л газа (н. у.). Определите содержание (%) цинка в исходной смеси.

(Ответ: 65 %)

13.31. При растворении 7,8 г сплава цинка с алюминием в избытке соляной кислоты выделилось 7,2 л газа (при $T = 20^\circ\text{C}$ и $P = 99,3$ кПа). Определите содержание (%) цинка в сплаве.

(Ответ: 45 %)

13.32. Газ, полученный при обжиге 1,937 г смеси сульфидов меди и цинка, полностью прореагировал с 400 мл 0,05 М раствора иода. Определите содержание (%) сульфида цинка в исходной смеси.

(Ответ: 74 %)

13.33. В газовой фазе молекула хлорида цинка вследствие гибридизации линейна. Определите тип гибридизации, сумму главного и орбитального квантовых чисел для орбиталей, участвующих в гибридизации.

(Ответ: 9)

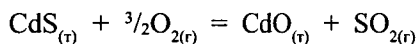
13.34. Определите тип гибридизации орбиталей цинка в тетраэдрическом ионе тетраамминцинка. Определите сумму главного и орбитального квантовых чисел для орбиталей, участвующих в гибридизации.

(Ответ: 19)

13.35. Составьте уравнение реакции гидролиза хлорида цинка. Сколько атомов содержится в молекуле получившейся соли?

(Ответ: 4)

13.36. Определите стандартную энтальпию образования оксида кадмия, если стандартные энтальпии образования $\text{CdS}_{(г)}$ и $\text{SO}_{2(г)}$ равны $-150,6$ и -293 кДж/моль соответственно, а стандартная энтальпия реакции



равна $-397,5$ кДж.

(Ответ: 255 кДж)

13.37. Энтальпия растворения кристаллогидратов $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равны 17,5 и 3,5 кДж/моль соответственно. Вычислите энтальпию присоединения к шестиводному кристаллогидрату еще одного моля кристаллизационной воды.

(Ответ: -14 кДж)

13.38. Концентрация хлорид-ионов в растворе хлорида кадмия 3,2 моль/л, кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 80 %. Какова молярная концентрация хлорида кадмия?

(Ответ: 2 моль/л)

13.39. Определите нормальность 10%-ного раствора сульфата кадмия плотностью 1,04 г/см³.

(Ответ: 3 г-экв/л)

13.40. При растворении 4,5 г смеси алюминия и меди в избытке соляной кислоты выделилось 2,8 л газа (н. у.). Определите содержание (%) меди в исходной смеси.

(Ответ: 50 %)

13.41. К раствору, содержащему 27 г хлорида меди, прибавили раствор, содержащий 5,1 г сероводорода. Определите массу выпавшего осадка.

(Ответ: 14 г)

13.42. При растворении в разбавленной азотной кислоте 15 г сплава меди, железа и золота образовалось 4 л (н. у.) оксида азота (II) и 0,12 г нерастворимого осадка. Определите содержание (%) меди в исходном сплаве.

(Ответ: 78 %)

13.43. Концентрация катионов Cu^{2+} в растворе сульфата меди (II) 0,7 моль/л, кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 70 %. Какова молярная концентрация сульфата меди (II)?

(Ответ: 1 моль/л)

13.44. Сколько литров 0,2 н. раствора соляной кислоты потребуется для осаждения 143,5 г хлорида серебра?

(Ответ: 5 л)

13.45. При термическом разложении 17 г нитрата серебра с образованием серебра, оксида азота (IV) и кислорода поглощено 15,5 кДж теплоты. Определите энтальпию образования нитрата серебра, если энтальпия образования оксида азота (IV) равна 33,5 кДж/моль.

(Ответ: 121 кДж/моль)

13.46. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции гидролиза сульфата меди (II). Какова сумма коэффициентов в этом уравнении?

(Ответ: 4)

13.47. Определите, сколько молей серебра взаимодействует с избытком азотной кислоты, если при этом выделяется 44,8 л диоксида азота (н. у.).

(Ответ: 2)

13.48. Составьте сокращенное ионное уравнение реакции взаимодействия нитрата диаминсеребра (I) с сероводородом. Укажите сумму коэффициентов уравнения.

(Ответ: 8)

13.49. Из 600 кг руды, содержащей 78 % оксида железа (III), выплавлено 342 кг чугуна. Определите содержание (%) углерода в чугуне.

(Ответ: 4 %)

13.50. После обработки 43,3 г технического железа в избытке соляной кислоты выделилось 16,8 л водорода (н. у.). Определите содержание (%) не растворимых в кислоте примесей в железе.

(Ответ: 30 %)

13.51. После обработки сероводородом 2 л 1 М раствора хлорида никеля образовалось 140 г осадка. Какое количество (г) хлорида никеля не прореагировало?

(Ответ: 60 г)

13.52. Составьте уравнение реакции оксида кобальта (III) с концентрированной серной кислотой. Какое простое вещество образуется в результате этой реакции? Укажите атомный номер соответствующего элемента.

(Ответ: 8)

13.53. Составьте уравнение реакции гидроксида кобальта (III) с концентрированной соляной кислотой. Какое соединение кобальта образуется в результате этой реакции? Укажите число атомов, образующих молекулу этого соединения.

(Ответ: 3)

13.54. Составьте уравнение реакции оксида никеля (III) с концентрированной соляной кислотой. Какое соединение никеля образуется в результате этой реакции? Укажите его молекулярную массу.

(Ответ: 130)

13.55. Составьте координационную формулу сульфата бромопентаамминкобальта (III). Укажите число атомов, составляющих внутреннюю сферу этого комплексного соединения.

(Ответ: 22)

13.56. Водный 0,3 моляльный раствор нитрата железа (II) закипел при температуре 100,4 °С. Какова степень диссоциации этого электролита в растворе, %?

(Ответ: 78 %)

13.57. Какова молярная концентрация ионов Fe^{3+} в 6 н. растворе сульфата железа (III), если кажущаяся степень диссоциации соли равна 50 %?

(Ответ: 1 моль/л)

13.58. Восстановление 36 г оксида железа (II) кремнием сопровождается выделением 163 кДж теплоты. Определите энтальпию реакции восстановления 1 моля оксида железа (II).

(Ответ: -326 кДж/моль)

13.59. При термическом разложении 15,8 г перманганата калия получено 0,84 л кислорода (н. у.). Определите массу (г) неразложившегося перманганата калия.

(Ответ: 4 г)

13.60. При термическом разложении 153,8 г смеси бертолевой соли (хлората калия) с перманганатом калия получено 30,8 л кислорода (н. у.). Определите содержание (%) перманганата калия в исходной смеси.

(Ответ: 36,6 %)

13.61. Определите содержание (%) перманганата калия в соли, если при обработке 80 г этой соли концентрированным раствором бромоводородной кислоты получено 72 г брома с выходом 100 %.

(Ответ: 71 %)

13.62. Определите объем (л) хлора (н. у.), выделившегося при обработке концентрированной соляной кислотой 23 г перманганата калия, содержащего 1,7 % не реагирующих с соляной кислотой примесей (растворимость хлора в соляной кислоте не учитывать).

(Ответ: 8 л)

13.63. Составьте уравнение реакции пероксодисульфата аммония с водным раствором сульфата марганца (II). Укажите коэффициент при окислителе.

(Ответ: 5)

13.64. Что происходит при сплавлении пиролюзита с поташом (карбонатом калия) и селитрой (нитратом калия)? Составьте урав-

нение реакции, укажите степень окисления марганца в образующемся соединении марганца.

(Ответ: +VI)

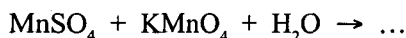
13.65. Укажите максимальное значение изотонического коэффициента для растворов марганата цезия и перрената аммония.

(Ответ: 3 и 2)

13.66. Как реагирует с водой сульфат марганца (II)? Укажите сумму коэффициентов соответствующего уравнения реакции.

(Ответ: 6)

13.67. Составьте уравнение реакции



Приведите значение суммы коэффициентов левой части уравнения.

(Ответ: 7)

13.68. Определите содержание (%) дихромата калия в соли, если при обработке 47 г этой соли в избытке концентрированной соляной кислоты получено 7 л хлора (н. у.).

(Ответ: 65 %)

13.69. Через сернокислый раствор, содержащий 14,7 г дихромата калия, пропустили 4 л газа (н. у.), содержащего диоксид серы. Определите содержание, % (об.), диоксида серы в исходной газовой смеси, если прореагировал весь дихромат калия.

(Ответ: 84 %)

13.70. Определите объем (л) хлора (н. у.), выделившегося при обработке концентрированной соляной кислотой 30 г дихромата калия, содержащего 12,5 % примесей, не реагирующих с соляной кислотой (растворимость хлора в соляной кислоте не учитывать).

(Ответ: 6 л)

13.71. Определите массу (г) хромата натрия, образующегося при взаимодействии в растворе трех молей гексагидрооксхромата (III) натрия с шестью молями пероксида водорода.

(Ответ: 486 г)

13.72. Из шеелита, содержащего 91,5 % вольфрамата кальция, получено 255 кг вольфрама. Определите массу (кг) израсходованного шеелита.

(Ответ: 436 кг)

3.73. Определите массу (кг) хромистого железняка, содержащего 15 % инертных примесей, необходимого для получения 85 кг феррохрома.

(Ответ: 140 кг)

13.74. При термическом разложении 65 г дихромата аммония, содержащего инертные примеси, получено 5 л газа (при $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1 \cdot 10^5\text{ Па}$). Определите содержание (%) дихромата аммония в исходном веществе.

(Ответ: 80 %)

13.75. Исходные концентрации веществ (моль/л) в системе



составляют:

$$C_{\text{MoO}_3} = 1,67; \quad C_{\text{H}_2} = 4.$$

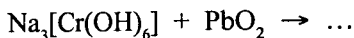
Рассчитайте численное значение константы равновесия, если к моменту равновесия прореагировало 50 % H_2 .

(Ответ: 1)

13.76. Оксид молибдена (VI) может быть испарен без разложения. Рассчитайте относительную плотность его паров по водороду.

(Ответ: 72)

13.77. Составьте уравнение реакции



Укажите коэффициент при восстановителе.

(Ответ: 2)

13.78. Аллюминотермическим восстановлением 50 г оксида ванадия (V) получено 23 г ванадия. Определите выход (%) этой реакции.

(Ответ: 82 %)

13.79. Определите массу (г) оксида ванадия, полученного при прокаливании 35 г метаванадата аммония, если выход этой реакции равен 73,6 %.

(Ответ: 20 г)

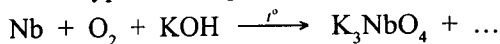
13.80. Какова масса (г) хлорида оксованадия (V), образующегося при обработке концентрированной соляной кислотой 50 г руды, содержащей 87 % оксида ванадия (V)?

(Ответ: 66 г)

13.81. Повышение температуры кипения трехмолярного водного раствора хлорида ванадия (II) составляет 4,18 К. Какова кажущаяся степень диссоциации электролита, %?

(Ответ: 84 %)

13.82. Составьте уравнение реакции



Укажите коэффициент при окислителе.

(Ответ: 5)

13.83. Укажите максимальное значение изотонического коэффициента для разбавленных растворов октафторотантала (V) натрия и тетрароданониобата (III) калия.

(Ответ: 4 и 2)

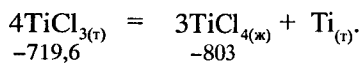
13.84. Составьте уравнение реакции, протекающей в солянокислой среде между хлоридом титана (III) и перхлоратом калия. Укажите коэффициент при формуле хлорида титана (III).

(Ответ: 8)

13.85. Составьте уравнение реакции, протекающей в солянокислой среде между хлоридом титана (III) и нитратом калия. Укажите коэффициент при формуле хлорида аммония.

(Ответ: 1)

13.86. Пользуясь приведенными ниже значениями энтальпий образования (кДж/моль) и уравнением реакции, определите энтальпию реакции диспропорционирования трихлорида титана



(Ответ: 469 кДж)

13.87. При термическом разложении гидроксида циркония $\text{Zr}(\text{OH})_2$ выделилось 14,9 л водорода (н. у.) и поглотилось 18 кДж теплоты. Определите энтальпию образования гидроксида циркония.

(Ответ: -27 кДж/моль)

13.88. Укажите максимальное значение изотонического коэффициента для разбавленных растворов тетрасульфатоцирконата (IV) калия и гексафтороцирконата (IV) аммония.

(Ответ: 5 и 3)

13.89. Определите нормальность 1,2 M раствора хлорида циркония (II), если после упаривания этого раствора его объем уменьшился в 3 раза.

(Ответ: 7,2 г-экв/л)

13.90. Рассчитайте количество металла (г), которое можно получить из 50 г 5%-ного раствора хлорида оксоциркония. Потери пренебречь.

(Ответ: 1,28 г)

13.91. Какую массу (кг) железа и титана можно получить из 180 кг руды, содержащей 57 % магнетита Fe_3O_4 , 13 % ильменита FeTiO_3 и другие вещества, не содержащие железо и титан?

(Ответ: 82,9 кг Fe; 7,4 кг Ti)

13.92. Какую массу (кг) меди можно получить из 3 т медной руды, содержащей 8,2 % малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ и 3,8 % азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$? Определите массовую долю меди в руде.

(Ответ: 205,1 кг; 6,8 % Cu)

13.93. Какую массу (кг) ванадия можно получить кальцийтермическим восстановлением оксида ванадия (V) из 300 кг концентрата, содержащего 85 % V_2O_5 , если для восстановления взято 320 кг технического кальция с примесью 5 % CaO ?

(Ответ: 142,9 кг V)

13.94. Какую массу угля (кг) надо взять для получения 885 кг никеля восстановлением оксида никеля (II) углеродом, если уголь содержит 92 % углерода и для реакции нужен двукратный избыток углерода?

(Ответ: 391,3 кг)

13.95. Продукт сплавления 18,3 г железа с 9,6 г серы растворили в избытке соляной кислоты. Выделившийся газ пропустили через раствор массой 300 г с массовой долей хлорида меди (II) 22,5 %. Какова масса образовавшегося осадка?

(Ответ: 28,8 г CuS)

13.96. Какой минимальный объем (мл) 20%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1,1 г/мл потребуется для растворения 54 г смеси цинка и никеля, содержащей 37,2 % никеля?

(Ответ: 265,5 мл)

13.97. При растворении 7,8 г технического цинка в избытке соляной кислоты выделилось 2,6 л водорода (н.у.). Определите массовую долю цинка в техническом металле.

(Ответ: 96,2 % Zn)

13.98. Смесь порошков железа, алюминия и меди массой 22,4 кг разделили пополам. При обработке одной половины смеси избытком концентрированного раствора гидроксида калия получено 4,7 л газа (н.у.). При обработке другой половины смеси избытком раствора соляной кислоты выделилось 6,27 л газа (н.у.). Определи-

те массовые доли металлов в исходной смеси.

(Ответ: 34,8 % Fe; 33,9 % Al; 31,3 % Cu)

13.99. Смесь порошков никеля, цинка и серебра массой 6,4 г обработали концентрированным раствором гидроксида натрия, получив газ объемом 314 мл (н.у.). При обработке 16 г той же смеси разбавленной серной кислотой выделился газ объемом 3,14 л (н.у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

(Ответ: 38,5 % Ni; 14,4 % Zn; 47,1 % Ag)

13.100. Определите объем (л; н.у.) оксида азота (IV), полученного при действии избытка концентрированной азотной кислоты на образец бронзы массой 50 г, учитывая, что бронза содержит 85 % меди, 12 % олова и 3 % цинка.

(Ответ: 34,4 л)

13.101. Цинковую пластинку массой 120 г погрузили в раствор нитрата свинца (II). Через некоторое время масса пластинки стала равной 141,3 г. Определите массу растворившегося цинка и массу свинца, выделившегося на пластинке.

(Ответ: 9,8 г Zn; 31,1 г Pb)

13.102. В карбиде железа массовая доля углерода составляет 6,67 %. Определите формулу карбида железа.

(Ответ: Fe_3C)

13.103. Углерод в чугунае содержится в виде карбида железа Fe_3C . Учитывая, что массовая доля углерода в чугунае составляет 3,6 %, определите массовую долю карбида железа в чугунае.

(Ответ: 54 %)

13.104. Хлорид железа (III), полученный при взаимодействии железа массой 18 г с хлором объемом 15 л (н.у.), растворили в 800 мл воды. Определите массовую долю FeCl_3 в полученном растворе.

(Ответ: 6,13 %)

13.105. К смеси, полученной при сплавлении 21 г железа с 7,2 г серы, добавили избыток соляной кислоты. Определите объемы (л) полученных при этом газов (н.у.).

(Ответ: 3,36 л H_2 ; 5,04 л H_2S)

13.106. Определите массовую долю углерода в чугунае, если при растворении в серной кислоте образца чугуна массой 10,9 г выделился водород объемом 4,2 л (н.у.).

(Ответ: 3,7 % C)

13.107. Сплав ферротитан содержит 70 % железа и 30 % титана. Определите, какую массу ферротитана надо добавить к образцу стали массой 800 кг, чтобы массовая доля титана в стали составила 0,12 %.

(Ответ: 3,21 кг)

13.108. Сплав ферромарганца содержит 75 % марганца, 17 % железа, 6 % углерода, 2 % кремния. Определите, какую массу феррованадия надо добавить к образцу стали массой 1,5 т, чтобы массовая доля марганца в стали составила 2 %. Учсть, что углерод и кремний, содержащиеся в ферромарганце, при выплавке стали удаляются.

(Ответ: 41,01 кг)

13.109. Сплав феррованадия содержит 55 % железа и 45 % ванадия. Определите, какую массу феррованадия надо добавить к образцу стали массой 500 кг, чтобы увеличить массовую долю ванадия в ней с 0,4 до 1,2 %.

(Ответ: 9,13 кг)

13.110. Сплав феррохром содержит 35 % железа и 65 % хрома. Определите, какую массу феррохрома надо добавить к образцу стали массой 90 кг, чтобы массовая доля хрома в стали составила 1,2 %.

(Ответ: 1,69 кг)

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 2002. – 743 с.

Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 2002. – 366 с.

Богословский С.Ю., Титов Л.Г. Лабораторный практикум по неорганической химии / Под ред. *Г.М. Курдюмова*. – М.: МИСиС, 1998. – 106 с.

Глинка Н.Л. Общая химия / Под ред. *А.И. Ермакова*. – 30-е изд. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 727 с.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. *В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной*. — М.: Интеграл-пресс, 2003. – 240 с.

Гузей Л.С., Кузнецов В.Н., Гузей А.С. Общая химия / Под ред. *С.Ф. Дунаева*. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 332 с.

Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 565 с.

Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии. – М.: Химия, 1996. – 430 с.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 592 с.

Коржуков Н.Г., Лобанова В.Г., Чернова О.П. Химия металлов: Учеб. пособие для практических компьютерных занятий / Под ред. *Г.М. Курдюмова*. – М.: МИСиС, 1997. – 60 с.

Коржуков Н.Г., Стаханова С.В. Сборник задач по неорганической химии / Под ред. *Г.М. Курдюмова*. – 2-е изд. – М.: МИСиС, 2001. – 106 с.

Курдюмов Г.М. 1200 вопросов по химии: Пособие для поступающих в институт и студентов-первокурсников. – М.: •МИСиС•, 1997. – 109 с.

Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. *Р.А. Лидина*. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – 2-е изд. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 1997. – 557 с.

Паничев С.А., Юффа А.Я. Химия: Основные понятия и термины / Под ред. *А.Ю. Закгейма*. – М.: Химия. 2000. – 539 с.

Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии. – М.: Химия, 1999. – 598 с.

Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. – 4-е изд. – М.: «ЧеРо», 2002. – 140 с.

Приложение 1. Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	$S_{f,298}^0$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4
AgCl (т)	-127,1	-109,8	96,11
AgI (т)	-61,9	-66,4	115,5
Al (т)	0	0	28,35
Al ³⁺ (р)	-530,0	-490,5	-301
Al(OH) ₃ (т)	-1315	-1157	70,1
Al ₂ O ₃ (т)	-1676	-1582	50,92
AlSb (т)	-96,2	-	69,03
Al ₂ S ₃ (т)	-723,4	-492,5	96
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	-3442,2	-3101,0	239,2
AsCl ₃ (ж)	-315,0	-268,4	212,5
H ₃ AsO ₃ (р)	-747,2	-640,5	179,3
Ba ²⁺ (р)	-538,0	-561,0	9,6
BaCO ₃ (т)	-1219	-1139,0	112
BaO (т)	-558,1	-528,4	70,3
Ba(OH) ₂ (т)	-950	-854,0	124,0
BaSO ₄ (т)	-1465,0	-1353,0	132,0
BeCO ₃ (т)	-982	-944,7	67,29
Be(OH) ₂ (т)	-907	-818	55,6
BiCl ₃ (т)	-379,0	-313,1	172,0
BiOCl (т)	-371,4	-321,09	102,6
Bi(OH) ₃ (т)	-711,8	-580,3	118
C (граф ит)	0	0	5,74
CH ₄ (г)	-74,86	-50,79	186,19
CO (г)	-110,52	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
Ca ²⁺ (р)	-542,96	-553,0	-55,2
CaCO ₃ (т)	-1206,9	-1128,8	92,9
CaO (т)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) ₂ (т)	-986,6	-896,8	76,1
CaCl ₂ (р)	-877,3	-815,4	56,6
CdCl ₂ (р)	-	-340,28	-
HCl (г)	-91,8	-94,79	186,8
HCl (р)	-166,9	-131,28	56,5
HF (р)	-318,5	-296,86	91,7
Cr (т)	0	0	23,6
Cr(CO) ₆ (т)	-1077,4	-970,4	314
Cr ₂ O ₃ (т)	-1140,6	-1059	81,2
Cu ²⁺ (р)	66,99	65,61	-92,8
Cu(OH) ₂ (т)	-444,3	-359,4	84
Fe (т)	0	0	27,15
Fe ²⁺ (р)	-87,17	-78,96	-130,96
Fe ₂ O ₃ (т)	-822,2	-740,3	87,4
FeS (т)	-100,4	-100,8	60,29
Hg (ж)	0	0	75,9
Hg ²⁺ (р)	173,58	164,79	-25,17
HgCl ₂ (т)	-228,2	-180,9	140,02
Hg ₂ Cl ₂ (т)	-265,1	-210,8	192,76
HgS (т)	-59,0	-51,4	82
KCl (т)	-435,9	-408,0	82,56
KCl (р)	-307,4	-413,9	212,3

1	2	3	4
KClO ₃ (т)	-391,2	-289,9	142,97
KH (т)	-63,4	-34,0	50,2
KHCO ₃ (т)	-959,3	-860,6	128,7
KNO ₂ (т)	-370,3	-218,6	117
KNO ₃ (т)	-493,2	-393,1	132,93
KI (п)	-307,4	-334,3	212,3
KOH (п)	-477,3	-440,5	91,6
K ₂ O (т)	-363,2	-322,1	94,1
LiOH (п)	-508,7	-449,6	-0,4
Li ₂ O (т)	-595,8	-562,1	37,89
MgCO ₃ (т)	-1113	-1029,3	65,7
MgO (т)	-601,8	-569,6	26,9
Mg(OH) ₂ (т)	-924,7	-833,7	63,14
N ₂ (г)	0	0	199,9
NH ₃ (г)	-46,19	-16,71	192,6
NH ₄ ⁺ (п)	-132,4	-79,5	114,4
NH ₄ Cl(т)	-314,2	-203,2	95,8
NH ₄ Cl (п)	-	-421,0	-
NH ₄ NO ₃ (т)	-365,4	-183,8	151,0
(NH ₄) ₂ S (п)	-	-79,5	-
(NH ₄) ₂ CrO ₄ (т)	-1182,4	-955,8	167,78
NH ₃ ·H ₂ O (п)	-366,2	-236,87	181,7
NO (г)	90,25	86,58	210,6
NO ₂ (г)	33	51,5	240,2
N ₂ O ₄ (г)	9,66	98,29	304,3
NaCl (т)	-411,1	-384,0	72,12
Cl ⁻ (п)	-167,2	-131,4	56,5
I ⁻ (п)	-55,9	-51,7	109,4
NaBr (т)	-361,4	-349,3	86,82
NaF (т)	-573,6	-543,3	51,3
NaI (т)	-287,9	-284,6	98,5
NaOH (т)	-425,6	-380,7	64,4
NaOH (п)	-470,0	-419,2	48,1
Na ₂ O (т)	-416,0	-377,1	75,27
O ₂ (г)	0	0	205,04
OH ⁻ (п)	-230,19	-157,42	-10,86
H ₂ O (г)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O (ж)	-285,83	-237,24	70,08
H ₂ (г)	0	0	130,52
PCl ₃ (ж)	-319	-272,4	217
H ₃ PO ₃ (п)	-964,8	-856,8	167,3
Pb (т)	0	0	64,8
PbO (т)	-219,3	-189,1	66,2
PbO ₂ (т)	-276,6	-218,3	74,89
RbOH (т)	-413,8	-364,0	79,5
Rb ₂ O (т)	-330,1	-292,9	108,0
S (г)	273,0	232,4	167,7
S (монокл.)	0,38	0,188	32,6
S (ромб.)	0	0	31,9
S ²⁻ (п)	35,81	92,47	-26,78
SO ₂ (г)	-296,9	-300,2	248,1

Окончание прил. 1

1	2	3	4
SO ₃ (г)	-396,1	-370	256,4
SO ₃ (г)	-454,51	-368,98	52,3
SO ₄ ²⁻ (р)	-910,85	-744,93	20,08
H ₂ S (г)	-21	-33,8	205,7
H ₂ S (р)	-39,75	-27,9	121,3
SO ₂ F ₂ (г)	-	-812,75	-
Sb (г)	0	0	45,69
SrCO ₃ (г)	-1218,4	-1137,6	97,1
SrO (г)	-590,4	-559,8	54,4
Sr(OH) ₂ (г)	-959,4	-870,3	86,6
Ti ₂ O (г)	-167,4	-153,1	161,1
TiOH (г)	-233,5	-190,6	255,2
Zn ²⁺ (р)	-153,74	-147,26	-110,67
ZnO (г)	-350,6	-320,7	43,64
ZnCl ₂ (р)	-	-409,8	-
ZnS (г)	-205,4	-200,7	57,74
XeF ₄ (г)	-	-209	-

Примечание. Тире означает отсутствие данных.

Приложение 2. Распространенность элементов в земной коре

(в процентах по массе – кларках; по А.П. Виноградову)

Элемент	Кларк	Элемент	Кларк	Элемент	Кларк	Элемент	Кларк
O	47,00	Cu	4,7·10 ⁻³	As	1,7·10 ⁻⁴	Re	7,0·10 ⁻⁸
Si	29,50	Nd	3,7·10 ⁻³	Ho	1,7·10 ⁻⁴	Pa	1,0·10 ⁻¹⁰
Al	8,05	Li	3,2·10 ⁻³	Tb	1,5·10 ⁻⁴	Po	2,0·10 ⁻¹⁴
Fe	4,65	Y	2,9·10 ⁻³	Eu	1,3·10 ⁻⁴	Rn	7,0·10 ⁻¹⁶
Ca	3,30	Sn	2,5·10 ⁻³	W	1,3·10 ⁻⁴	Ra	1,0·10 ⁻²⁰
Na	2,50	Nb	2,0·10 ⁻³	Mo	1,1·10 ⁻⁴	Fr	-
K	2,50	N	1,9·10 ⁻³	Tl	1,0·10 ⁻⁴	Pm	-
Mg	1,87	Ga	1,9·10 ⁻³	Hf	1,0·10 ⁻⁴	Np	-
Ti	0,45	Co	1,8·10 ⁻³	Lu	8,0·10 ⁻⁵	Pu	-
H	0,15	Pb	1,6·10 ⁻³	Sb	5,0·10 ⁻⁵	Am	-
Mn	0,10	Ge	1,4·10 ⁻³	I	4,0·10 ⁻⁵	Cm	-
P	9,3·10 ⁻²	Th	1,3·10 ⁻³	Tm	2,7·10 ⁻⁵	Bk	-
F	6,6·10 ⁻²	B	1,2·10 ⁻³	In	2,5·10 ⁻⁵	Cf	-
Ba	6,5·10 ⁻²	Sc	1,0·10 ⁻³	Cd	1,3·10 ⁻⁵	Es	-
S	3,7·10 ⁻²	Gd	1,0·10 ⁻³	Hg	8,3·10 ⁻⁶	Fm	-
Sr	3,4·10 ⁻²	Pr	9,0·10 ⁻⁴	Ag	7,0·10 ⁻⁶	Md	-
C	2,0·10 ⁻²	Sm	8,0·10 ⁻⁴	Os	5,0·10 ⁻⁶	No	-
Cl	1,7·10 ⁻²	Ac	6,0·10 ⁻⁴	Se	4,0·10 ⁻⁶	Lr	-
Zr	1,7·10 ⁻²	Dy	5,0·10 ⁻⁴	Pd	1,3·10 ⁻⁶	At	-
Rb	1,5·10 ⁻²	Be	3,8·10 ⁻⁴	Ir	1,0·10 ⁻⁶	Tc	-
V	9,0·10 ⁻³	Cs	3,7·10 ⁻⁴	Bi	9,0·10 ⁻⁷	He	-
Cr	8,3·10 ⁻³	Er	3,3·10 ⁻⁴	Pt	5,0·10 ⁻⁷	Ne	-
Zn	8,3·10 ⁻³	Yb	3,3·10 ⁻⁴	Ru	5,0·10 ⁻⁷	Ar	-
Ce	7,0·10 ⁻³	Ta	2,5·10 ⁻⁴	Au	4,3·10 ⁻⁷	Kr	-
Ni	5,8·10 ⁻³	U	2,5·10 ⁻⁴	Te	1,0·10 ⁻⁷	Xe	-
La	4,9·10 ⁻³	Br	2,1·10 ⁻⁴	Rh	1,0·10 ⁻⁷		

Примечание. Тире означает отсутствие данных.

Учебное издание

Коржуков Николай Георгиевич

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *И.Е. Оратовская*

Корректор *Н.А. Ростовская*

Оригинал-макет выполнен *А.А. Флоренцевым*

Художественное оформление *А.И. Гавриченко*

ЛР № 020777 от 13.05.98.

ЛР № 070824 от 21.01.93.

Сдано в набор 10.01.2004. Подписано в печать 08.04.2004.

Формат 60х90/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «Newton». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 32,0. Уч.-изд. л. 27,32.

Тираж 5000 экз. Заказ № 4404055.

• МИСИС •

119049, Москва, Ленинский пр-т, 4.

Издательский Дом «ИНФРА-М»

127214, Москва, Дмитровское ш., 107.

Тел.: (095) 485-71-77. Факс: (095) 485-53-18.

E-mail: books@infra-m.ru, <http://www.infra-m.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

на ФГУИПП «Нижеполиграф».

603006, Нижний Новгород, ул. Варварская, 32.