

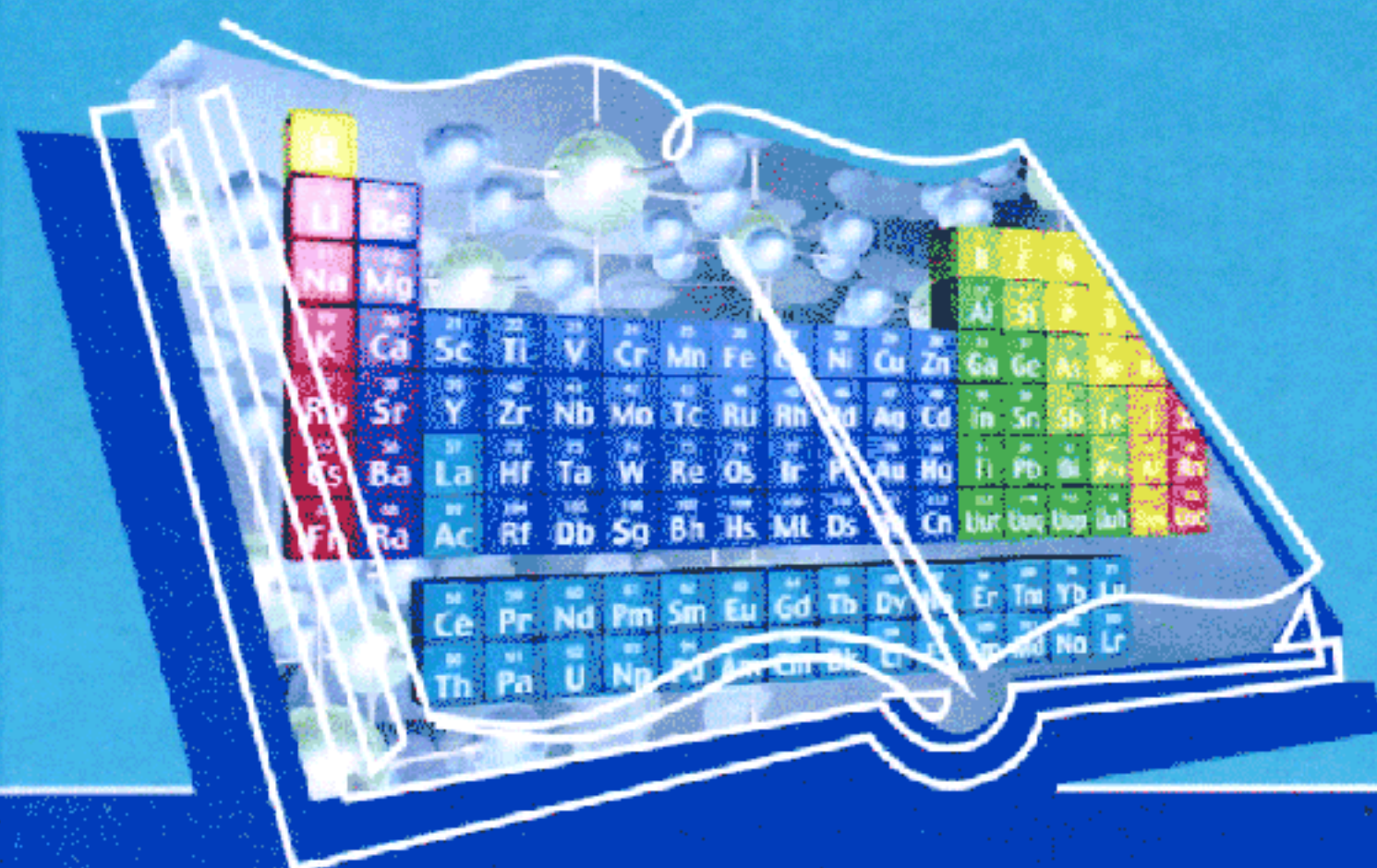
Высшее профессиональное образование

Учебник

Г. П. Жмурко, Е. Ф. Казакова,
В. Н. Кузнецов, А. В. Яценко

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора С. Ф. Дунеева



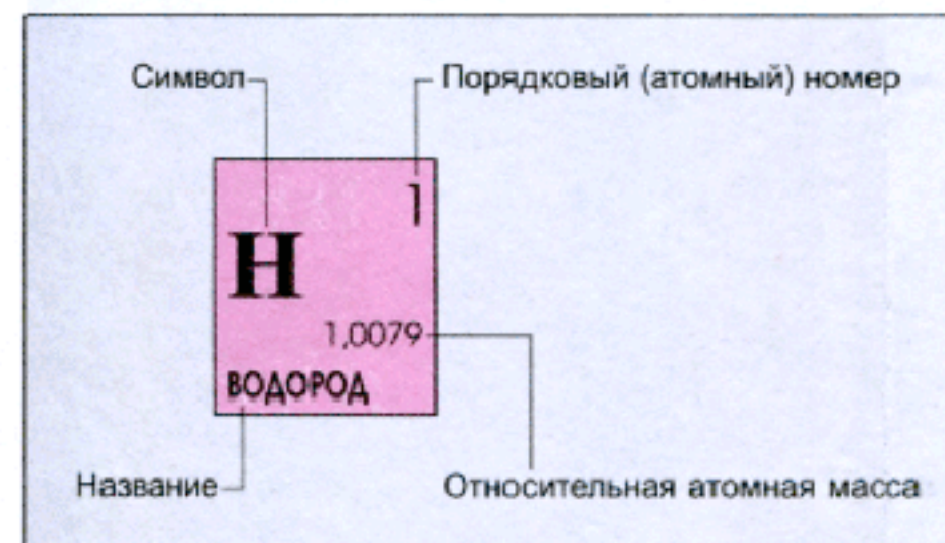
ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

ACADEMIA

БАКАЛАВРИАТ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1,0079 ВОДОРОД																	He 4,0026 ГЕЛИЙ
2	Li 6,94 ЛИТИЙ	Be 9,0122 БЕРИЛЛИЙ											B 10,81 БОР	C 12,011 УГЛЕРОД	N 14,007 АЗОТ	O 15,999 КИСЛОРОД	F 18,998 ФТОР	Ne 20,180 НЕОН
3	Na 22,99 НАТРИЙ	Mg 24,305 МАГНИЙ											Al 26,982 АЛЮМИНИЙ	Si 28,086 КРЕМНИЙ	P 30,974 ФОСФОР	S 32,06 СЕРА	Cl 35,453 ХЛОР	Ar 39,948 АРГОН
4	K 39,098 КАЛИЙ	Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44,956 СКАНДИЙ	Ti 47,867 ТИТАН	V 50,942 ВАНАДИЙ	Cr 51,996 ХРОМ	Mn 54,938 МАРГАНЕЦ	Fe 55,845 ЖЕЛЕЗО	Co 58,933 КОБАЛЬТ	Ni 58,693 НИКЕЛЬ	Cu 63,546 МЕДЬ	Zn 65,38 ЦИНК	Ga 69,723 ГАЛЛИЙ	Ge 72,63 ГЕРМАНИЙ	As 74,922 МЫШЬЯК	Se 78,96 СЕЛЕН	Br 79,904 БРОМ	Kr 83,798 КРИПТОН
5	Rb 85,468 РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 88,906 ИТРИЙ	Zr 91,224 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,906 НИОБИЙ	Mo 95,96 МОЛИБДЕН	Tc [98] ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 102,91 РОДИЙ	Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ	Ag 107,87 СЕРЕБРО	Cd 112,41 КАДМИЙ	In 114,82 ИНДИЙ	Sn 118,71 ОЛОВО	Sb 121,76 СУРЬМА	Te 127,60 ТЕЛЛУР	I 126,90 ИОД	Xe 131,29 КСЕНОН
6	Cs 132,91 ЦЕЗИЙ	Ba 137,33 БАРИЙ	La* 138,91 ЛАНТАН	Hf 178,49 ГАФНИЙ	Ta 180,95 ТАНТАЛ	W 183,84 ВОЛЬФРАМ	Re 186,21 РЕНИЙ	Os 190,23 ОСМИЙ	Ir 192,22 ИРИДИЙ	Pt 195,08 ПАЛАТИНА	Au 196,97 ЗОЛОТО	Hg 200,59 РУТУТЬ	Tl 204,38 ТАЛЛИЙ	Pb 207,2 СВИНЕЦ	Bi 208,98 ВИСМУТ	Po [209] ПОЛОНИЙ	At [210] АСТАТ	Rn [222] РАДОН
7	Fr [223] ФРАНЦИЙ	Ra [226] РАДИЙ	Ac** [227] АКТИНИЙ	Rf [265] РЕЗЕРФОРДИЙ	Db [268] ДУБНИЙ	Sg [271] СИБОРГИЙ	Bh [270] БОРИЙ	Hs [277] ХАССИЙ	Mt [276] МЕЙТНЕРИЙ	Ds [281] ДАРМШТАДИЙ	Rg [280] РЕНТГЕНИЙ	Cn [285] КОПЕРНИЦИЙ						



* ЛАНТАНОИДЫ

Ce 58 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140,91 ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24 НЕОДИМ	Pm 61 [145] ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,36 САМАРИЙ	Eu 63 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 158,93 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,50 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,93 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26 ЭРБИЙ	Tm 69 168,93 ТУЛИЙ	Yb 70 173,05 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
------------------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

** АКТИНОИДЫ

Th 90 232,04 ТОРИЙ	Pa 91 231,04 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,03 УРАН	Np 93 [237] НЕПТУНИЙ	Pu 94 [244] ПЛУТОНИЙ	Am 95 [243] АМЕРИЦИЙ	Cm 96 [247] КЮРИЙ	Bk 97 [247] БЕРКЛИЙ	Cf 98 [251] КАЛИФОРНИЙ	Es 99 [252] ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 [257] ФЕРМИЙ	Md 101 [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	No 102 [259] НОБЕЛИЙ	Lr 103 [262] ЛОУРЕНСИЙ
------------------------------------	--	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

В квадратных скобках
приведены значения
массового числа наиболее
устойчивого изотопа
данного элемента

Г. П. ЖМУРКО, Е. Ф. КАЗАКОВА, В. Н. КУЗНЕЦОВ, А. В. ЯЦЕНКО

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора С. Ф. ДУНАЕВА

Допущено

Учебно-методическим объединением

по классическому университетскому образованию

в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,

обучающихся по направлениям подготовки

высшего профессионального образования «Геология», «Почвоведение»,

«Биология», «Экология и природопользование» и специальностям

«Биоинженерия и биоинформатика», «Лечебное дело», «Фармация»



Москва

Издательский центр «Академия»

2011

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
О-28

3Е
0-280

Рецензенты:

зав. кафедрой общей и биоорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета, д-р хим. наук, профессор *А. С. Берлянд*;
зав. кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина, чл.-корр. РАН, профессор *А. Г. Дедов*

Научная библиотека МГУ



34008881

О-28 **Общая химия** : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Г. П. Жмурко, Е. Ф. Казакова, В. Н. Кузнецов, А. В. Яценко ; под ред. С. Ф. Дунаева. — М. : Издательский центр «Академия», 2011. — 512 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-7956-1

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по направлениям подготовки «Биология», «Геология», «География», «Экология и природопользование», «Почвоведение» (квалификация «бакалавр»).

Изложены основы теории строения атомов и молекул, химической термодинамики и кинетики, теории растворов и окислительно-восстановительных процессов. Подробно представлена химия элементов и их соединений. Приведены сведения о нахождении химических элементов в природе, их биологической роли, получении простых веществ и наиболее важных соединений, а также о практическом применении этих соединений.

Для студентов классических университетов, обучающихся по нехимическим направлениям подготовки.

НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА

34008881

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

Оригинал-макет данного издания является собственностью Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом без согласия правообладателя запрещается

ISBN 978-5-7695-7956-1

© Жмурко Г. П., Казакова Е. Ф., Кузнецов В. Н., Яценко А. В., 2011
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2011
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2011

Химия — важнейшая фундаментальная наука, изучение которой необходимо для формирования естественно-научного мировоззрения будущих биологов, геологов, географов, экологов, почвоведов. Предлагаемый учебник отражает многолетний опыт преподавания общей и неорганической химии сотрудниками кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Этот опыт заключается в том, что курсы общей химии, предназначенные для студентов, обучающихся на разных факультетах по естественно-научным нехимическим направлениям, должны учитывать их профессиональные интересы и базовый уровень подготовки, а также наличие (или отсутствие) в учебных планах других химических дисциплин. При этом во всех случаях должно сохраняться фундаментальное «ядро», включающее основы химии элементов, основные понятия и законы химической термодинамики, кинетики, учения о химическом равновесии, теории растворов, окислительно-восстановительных процессов, а также теории строения атома и химической связи в молекулах и веществах.

За годы существования кафедры общей химии ее преподавателями создан ряд учебников и учебных пособий. Первыми в этом ряду стоят «Руководство к практическим занятиям по общей химии» под редакцией И. А. Каблукова (1927 г.) и «Лекции по общей химии» К. Г. Хомякова (1957 г.). Позднее под общей редакцией профессора Е. М. Соколовской был подготовлен учебник «Общая химия», выдержавший в 1975—1989-е гг. три издания. Из учебных изданий последних лет следует упомянуть учебник «Общая химия», в котором Л. С. Гузей и соавторы постарались изложить химические законы в максимально доступной форме, а также учебник «Химия» О. С. Зайцева, где особое внимание уделено возможности использования химических знаний в других естественных науках.

При создании настоящего учебника авторы стремились к тому, чтобы он был полезен студентам, осваивающим учебные программы высшего профессионального образования разных уровней. В первом разделе учебника изложены темы, традиционно объединяемые под названием «общая химия». Это — важнейшие химические понятия, основы химической термодинамики и кинетики, теории растворов, электрохимии, введение в теорию химической связи и химию координационных соединений. Во втором разделе представлена химия элементов и их соединений. Каждой группе Периодической системы элементов посвящена отдельная глава. Авторы старались изложить предмет так, чтобы предупредить наиболее типичные ошибки, а также акцентировать внимание на важных деталях, которые зачастую ускользают из поля зрения. Дополнительные сведения, предназначенные для углубленного изучения, приведены шрифтом меньшего размера.

При изложении материала авторы придерживались терминологии и номенклатуры неорганических соединений, рекомендуемой Международным союзом теоретической и прикладной химии (International Union of Theoretical and Applied Chemistry — IUPAC; <http://www.iupac.org>). Однако в книге также использованы принятые в химической практике тривиальные (от лат. *trivialis* — обыкновенный) названия химических веществ. Нумерация групп дана согласно длиннопериодной форме Периодической системы элементов, что соответствует рекомендациям IUPAC. В учебнике использована Международная система единиц (Système International — SI; в русской транскрипции — СИ).

Авторы считают своим долгом поблагодарить сотрудников кафедры общей химии, высказавших критические замечания, которые были учтены при подготовке рукописи. Авторы признательны доценту Т. П. Лободу и старшему преподавателю Е. Г. Кабановой за помощь в подборе материала. Большую ценность имели предложения и дополнения по содержанию учебника, сделанные профессорами Л. А. Аслановым, Л. С. Гузеем и О. С. Зайцевым, доцентами О. В. Архангельской, Е. В. Батаевой, О. К. Лебедевой, старшим научным сотрудником С. Е. Филипповой.

Особую благодарность авторы выражают рецензентам члену-корреспонденту РАН А. Г. Дедову и профессору А. С. Берлянду за полезные замечания и предложения.

Авторы просят направлять замечания и пожелания по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ имени М. В. Ломоносова, дом 1, строение 3, химический факультет, кафедра общей химии, либо по электронной почте: zhmurko@general.chem.msu.ru.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Атомы и химические элементы

Атомы — это микроскопические нейтральные частицы, которые состоят из ядра и электронов. В состав ядра атома входят положительно заряженные протоны и не имеющие заряда нейтроны, поэтому ядро имеет положительный заряд, который определяется числом протонов. Заряд протона принимают за *атомную единицу заряда*. Число протонов в ядре называют *атомным номером*, а общее число протонов и нейтронов — *массовым числом*. Положительный заряд ядра компенсируется отрицательным зарядом электронов, число которых в атоме равно числу протонов. Заряд электрона по абсолютной величине равен заряду протона, но противоположен ему по знаку.

Вид атомов с определенным зарядом ядра называют *химическим элементом*. К моменту написания книги было известно 118 элементов, из них собственные символы и постоянные названия имели только 112.

Атомы с одинаковым числом протонов и электронов, но с разным числом нейтронов называют *изотопами* данного элемента. Например, у водорода есть три изотопа — протий, дейтерий и тритий. Их атомы имеют один протон и один электрон, но соответственно 0, 1 и 2 нейтрона. При обозначении изотопа слева от символа химического элемента верхним индексом указывают массовое число, нижним — атомный номер; например, ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$.

Каждый элемент характеризуется определенной *атомной массой*. *Единицей атомной массы* является $1/12$ массы атома наиболее распространенного в природе изотопа углерода, ядро которого содержит 6 протонов и 6 нейтронов (${}^{12}_6\text{C}$). Атомная масса химического элемента является средневзвешенным значением атомных масс всех его изотопов с учетом их распространенности в природе.

Все элементы условно делят на металлы и неметаллы. К *неметаллам* относят: H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Ge, В; остальные элементы считают *металлами*. Условная линия, разделяющая в Периодической системе металлы и неметаллы, носит название *линии Цинтля*. Во втором периоде она проходит между бериллием и бором, в третьем — алюминием и кремнием, в четвертом — германием и мышьяком, в пятом — сурьмой и теллуром, в шестом — полонием и астатом. Химические свойства элементов седьмого периода по существу неизвестны; можно предположить, что линия Цинтля в нем проходит между 117-м и 118-м элементами.

1.2. Периодический закон и Периодическая система Д.И. Менделеева

В 1869 — 1871 гг. Д. И. Менделеев сформулировал *Периодический закон*:

Свойства простых тел¹, а также формы² и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

По мере накопления опыта применения Периодического закона выяснилось, что в некоторых случаях последовательность элементов, диктуемая их химическими свойствами (никель после кобальта, иод после теллура), противоречит порядку возрастания их атомных масс. Объяснение этому факту было дано после открытия электрона и разработки теории строения атома. Стало ясно, что фундаментальной характеристикой элемента является заряд ядра его атома — атомный номер, а не атомная масса. Поэтому *современная формулировка Периодического закона* следующая:

Свойства простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Наиболее полным и наглядным выражением Периодического закона является *Периодическая система элементов*, представляющая собой таблицу, в которой элементы размещены по горизонтальным строкам — *периодам* и вертикальным столбцам — *группам*. Два варианта этой таблицы приведены на форзацах книги.

Короткопериодная, или просто — «короткая», таблица содержит восемь групп элементов и семь периодов. Группы обозначают римскими цифрами, периоды — арабскими. В «короткой» таблице первый, второй и третий периоды занимают одну строку, четвертый и последующие — по две строки. В каждой группе выделяют главную и побочную подгруппы. Главную подгруппу обозначают буквой А, побочную — буквой В. Особое место в «короткой» таблице занимает VIII группа. В ее побочной подгруппе (VIIB) в каждом периоде находится не по одному, а по три элемента: в четвертом — Fe, Co, Ni, в пятом — Ru, Rh, Pd, в шестом — Os, Ir, Pt.

В *длиннопериодном* («длинном») варианте Периодической системы каждый период занимает одну строку, однако вертикальных рядов — групп — в нем восемнадцать. Группы здесь нумеруют арабскими цифрами.

Для компактности и из «короткого», и из «длинного» вариантов Периодической системы выделены элементы, которые называют *лантаноидами* и *актиноидами*. Эти два семейства элементов обычно приводят в нижней части таблицы.

Элементы некоторых подгрупп или групп имеют собственные названия. Так, металлы IA подгруппы в «коротком» или 1-й группы в «длинном» вари-

¹ В современной терминологии — простых веществ.

² В современной терминологии — состав (формулы).

анте Периодической системы называют *щелочными*. Элементы IА подгруппы (2-й группы): кальций, стронций, барий и радий — *щелочноземельными металлами*. Фтор, хлор, бром, иод и астат (VIIА подгруппа или 17-я группа) называют *галогенами*.

К металлам *семейства железа* относят железо, кобальт и никель; к *семейству платиновых металлов* — рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платину. Элементы VIIIА подгруппы или 18-й группы называют *инертными*, или *благородными, газами*.

Несколько лет назад Международный союз теоретической и прикладной химии принял решение рекомендовать использование только длиннопериодной формы Периодической системы элементов. Этой рекомендации следуют авторы данного учебника. Однако в некоторых случаях будет использован и «короткий» вариант, так как он удобнее для выявления аналогий в химических свойствах элементов.

1.3. Химические вещества и химические реакции

1.3.1. Простые и сложные вещества

Химическим элементам соответствуют *простые вещества*. Они могут состоять из связанных между собой атомов (графит, кремний, красный фосфор, металлы) или из более сложных частиц — молекул (кислород, иод, ромбическая сера, белый фосфор). Молекулы инертных газов одноатомные. Молекулы других простых веществ образуются из двух, трех или большего числа атомов одного элемента.

Одному элементу может соответствовать несколько простых веществ. Например, элемент кислород образует два простых вещества — кислород O_2 и озон O_3 . Оба вещества состоят из молекул, однако в молекуле кислорода два атома, а в молекуле озона — три. Несколько простых веществ образует элемент углерод; наиболее распространенными из них являются алмаз и графит. Оба вещества образуются при соединении атомов, но строение их кристаллов разное.

Способность элемента существовать в виде различных простых веществ называют *аллотропией*.

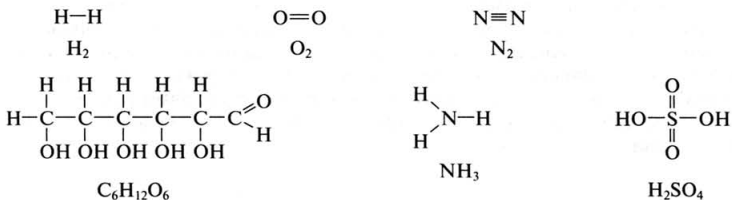
В состав *сложных веществ*, которые называют также *химическими соединениями*, входят атомы двух или более элементов. Сложные вещества могут состоять непосредственно из атомов (SiO_2), молекул (C_2H_5OH) или ионов — частиц (одноатомных или многоатомных), несущих электрический заряд¹ ($NaCl$).

Состав простого и сложного вещества указывают с помощью *химической формулы*. Простое вещество, состоящее из атомов, обозначают символом соответствующего ему элемента (K, Si, He), для молекулярных веществ записывают формулы образующих их молекул (H_2 , N_2).

¹ Заряд ионов измеряют в атомных единицах заряда.

Атомы в химических формулах сложных веществ обозначают символами элементов, число атомов — цифрой в нижнем индексе справа; например, CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe_3O_4 , HCl , NH_3 .

Порядок, в котором соединены друг с другом атомы в молекулах, изображают при помощи *структурных формул*. Одинарную связь в этих формулах обозначают чертой, двойную связь — двойной чертой, тройную — тройной чертой:



Сумму атомных масс всех элементов, входящих в состав молекулы, с учетом их числа называют *молекулярной массой*.

В сложных веществах каждому элементу может быть приписана определенная *степень окисления*. Для элементов-металлов она, как правило, положительная и в большинстве случаев может иметь несколько значений; максимально возможное значение степени окисления металла равно номеру группы в «коротком» варианте Периодической системы (для некоторых металлов оно меньше или больше).

Элементы-неметаллы в химических соединениях имеют как положительные, так и отрицательные степени окисления. Так же как и для металлов, максимально возможная положительная степень окисления неметалла соответствует номеру группы в «коротком» варианте Периодической системы; наименьшую отрицательную степень окисления получают вычитанием из номера группы в «короткой» таблице числа восемь.

Сумма положительных степеней окисления элементов, входящих в соединение, должна быть равна сумме отрицательных. Правила определения степеней окисления атомов, входящих в состав нейтральных молекул или заряженных ионов, приведены в подразд. 7.1.

Все вещества в зависимости от температуры находятся в одном из трех *агрегатных состояний* — твердом, жидком и газообразном. *Твердое вещество* имеет фиксированный объем и форму; *жидкость* имеет объем, но не имеет собственной формы. *Газу* форма не присуща, и он занимает весь доступный для него объем.

Твердые вещества подразделяют на кристаллические и аморфные. *Кристаллические вещества* имеют строго упорядоченную структуру. *Аморфные вещества* образуются из неупорядоченно расположенных атомов или молекул. В отличие от кристаллических веществ, имеющих определенную температуру плавления, аморфные вещества при нагревании сначала постепенно размягчаются и лишь затем становятся жидкими.

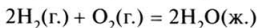
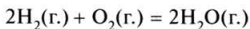
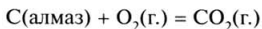
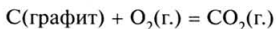
Одно и то же вещество может образовывать кристаллы с различной структурой. В таком случае говорят о его *полиморфных модификациях*.

1.3.2. Химическая реакция

Химическая реакция — это превращение одного или нескольких исходных веществ (*реагентов*) в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (*продукты реакции*).

Для описания химической реакции используют *химическое уравнение*, в левой части которого указывают реагенты, в правой — продукты реакции. Число атомов каждого элемента в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаково. Этого добиваются с помощью *стехиометрических коэффициентов*, которые ставят перед формулами исходных веществ и продуктов в уравнении реакции.

Иногда в химическом уравнении указывают агрегатные состояния веществ и их аллотропные или полиморфные модификации:



Здесь и далее символом (г.) обозначено газообразное состояние вещества, (ж.) — жидкое состояние.

1.3.3. Классификация веществ

Систематизация веществ по составу, строению, физическим или химическим свойствам позволяет выделить определенные группы или, как говорят, *классы химических соединений*.

В соответствии с физическими свойствами вещества подразделяют на металлы, полупроводники и диэлектрики. *Металлы* обладают высокой электропроводностью, теплопроводностью, ковкостью, пластичностью и характерным «металлическим» блеском. При комнатной температуре все металлы, кроме ртути, находятся в твердом состоянии. *Диэлектрики* не проводят электрический ток и обладают низкой теплопроводностью. При обычных условиях диэлектрики могут быть твердыми (сера, иод), жидкими (бром) или газообразными (кислород, водород) веществами. Твердые диэлектрики являются хрупкими веществами. *Полупроводники* (кремний, германий) по своим механическим свойствам похожи на диэлектрики, но обладают существенно большей электропроводностью, которая возрастает при нагревании. Этим они существенно отличаются от металлов, электропроводность которых с ростом температуры уменьшается.

По составу химические соединения подразделяют на бинарные (из двух элементов) и более сложные. Особое место среди бинарных соединений занимают соединения элементов с кислородом и водородом — оксиды и гидриды.

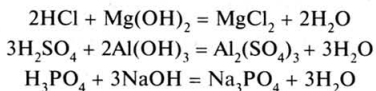
Важнейшими классами соединений являются также кислоты, основания и соли. В растворах соединений этих трех классов образуются одноатомные

или многоатомные ионы. Положительные ионы называют *катионами*, отрицательные — *анионами*.

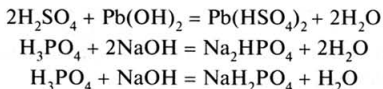
В водных растворах *кислот* образуются катионы H^+ ; лакмус окрашивается кислотами в красный цвет. В растворах *оснований* обнаруживаются анионы OH^- — гидроксид-ионы; лакмус окрашивается основаниями в синий цвет. Хорошо растворимые в воде основания состава $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$ называют *щелочами*.

При взаимодействии кислот и оснований в результате реакции нейтрализации образуются *соли*. Кроме того, соли можно рассматривать как продукты замещения ионов водорода в кислоте другими катионами или как продукты замещения гидроксид-ионов в основаниях на анионы кислот.

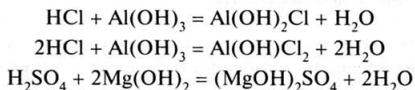
При полном замещении образуются *средние соли*:



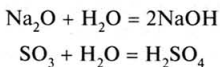
Частичное замещение атомов водорода дает *кислые соли*:



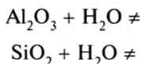
При неполном замещении гидроксид-ионов на анионы кислотного остатка получаются *основные соли*:



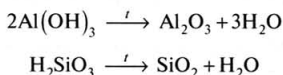
Если формулу соединения можно представить как продукт взаимодействия оксида с водой, то такое соединение называют *гидроксидом*:



Для гидроксида серы(VI) более привычным является название серная кислота. Хотя не все оксиды реагируют с водой, обратная реакция — отщепление воды от гидроксида — практически всегда возможна. Например, не идут реакции



Однако при нагревании гидроксид алюминия и гидроксид кремния легко теряют воду и превращаются в оксиды:



поэтому соединения состава $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 также считают гидроксидами, т.е. производными оксида и воды.

Гидроксиды и оксиды классифицируют по кислотно-основным свойствам. Если соответствующее соединение реагирует с кислотами, говорят, что оно проявляет основные свойства, если с щелочами — то кислотные. Гидроксид или оксид обладает амфотерными свойствами, если возможно его взаимодействие и с кислотой, и с щелочью. Более подробно кислотно-основные реакции оксидов и гидроксидов будут обсуждаться в подразд. 15.5.

1.3.4. Номенклатура простых веществ и химических соединений

Простые вещества называют, как правило, так же, как и соответствующие им элементы. Собственные названия имеют только аллотропная модификация кислорода (озон) и аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин, фуллерены). Для аллотропных модификаций других простых веществ сохраняют название элемента и указывают дополнительную характеристику модификации; например, ромбическая сера, моноклинная сера, белый фосфор, красный фосфор, черный фосфор, серое олово, белое олово и т.д.

Систематические названия бинарных соединений металла с неметаллом образуют от латинского названия неметалла с суффиксом «-ид» и русского названия металла в родительном падеже; например, хлорид калия KCl , сульфид алюминия Al_2S_3 , гидрид кальция CaH_2 , оксид цинка ZnO . Названия соединений двух неметаллов образуют аналогичным образом. Обычно первым называют неметалл, который находится в Периодической системе выше и правее. Как и в случае соединений неметалла с металлом, используют латинское название неметалла с суффиксом «-ид», затем приводят русское название второго элемента в родительном падеже; например, гидрид мышьяка AsH_3 , сульфид углерода CS_2 , нитрид бора BN .

Если бинарное соединение содержит элемент, который может проявлять различные степени окисления, то после названия этого элемента в скобках римской цифрой указывают его степень окисления; например, хлорид железа(II) FeCl_2 , хлорид железа(III) FeCl_3 , оксид фосфора(III) P_2O_3 , оксид фосфора(V) P_2O_5 . Для некоторых соединений используют их тривиальные названия; например, вода H_2O , аммиак NH_3 , силан SiH_4 .

Названия кислот, состоящих из атомов водорода и неметалла (последний называют кислотообразующим элементом), составляют из слова «кислота» и прилагательного, которое образуют от русского названия кислотообразующего элемента с добавлением соединительной гласной «о» и слова «водородная»; например, бромоводородная кислота HBr , сероводородная кислота H_2S , селеноводородная кислота H_2Se . Для хлороводородной HCl и фтороводородной HF кислот более привычными являются их тривиальные названия — соляная и плавиковая соответственно. В названиях кислот, в составе которых помимо водорода и кислотообразующего элемента содержится кислород, также входит прилагательное, которое образовано от русского названия элемента, образующего кислоту. Кроме того, добавляют окончание, определяющее степень окисления кислотообразующего элемента: для высшей степени окисления

Таблица 1.1. **Формулы и названия кислот и соответствующих им кислотных остатков (анионов)**

Формула	Название кислоты	Название аниона
HF	Фтороводородная (плавиковая)	Фторид
HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлорид
HBr	Бромоводородная	Бромид
HI	Иодоводородная	Иодид
HNO ₃	Азотная	Нитрат
HNO ₂	Азотистая	Нитрит
H ₂ SO ₄	Серная	Сульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	Сульфит
H ₃ PO ₄	Ортофосфорная (фосфорная)	Ортофосфат (фосфат)
HClO ₄	Хлорная	Перхлорат
HCN	Циановодородная (синильная)	Цианид
H ₂ CO ₃	Угольная	Карбонат
CH ₃ COOH	Уксусная	Ацетат

используют окончание «-ная» или «-овая» (например, азотная кислота HNO₃, серная кислота H₂SO₄, мышьяковая кислота H₃AsO₄); для низшей степени окисления — окончание «-истая» (например, азотистая кислота HNO₂, сернистая кислота H₂SO₃). Для многих кислот применяют тривиальные названия; например, угольная кислота H₂CO₃, уксусная кислота CH₃COOH.

Формулы и названия важнейших кислот, а также названия соответствующих им анионов приведены в табл. 1.1.

Названия оснований образуют с помощью слова «гидроксид» и наименования катиона металла в родительном падеже; например, гидроксид натрия NaOH, гидроксид кальция Ca(OH)₂. В случае необходимости указывают степень окисления металла; например, гидроксид железа(II) Fe(OH)₂, гидроксид железа(III) Fe(OH)₃. Катион NH₄⁺ называют «аммоний», соответствующее ему основание — гидроксид аммония¹ NH₄OH.

Названия средних солей составляют из названий аниона и катиона; например, карбонат натрия Na₂CO₃, ортофосфат калия K₃PO₄, ацетат аммония CH₃COONH₄. Для кислотных солей к названиям анионов добавляют приставку «гидро-» и греческое числительное, указывающее на число незамещенных ионов H⁺; например, гидрокарбонат натрия NaHCO₃, дигидроортофосфат калия KН₂PO₄. Названия основных солей получают, добавляя приставку «гидроксо-» к аниону; например, гидроксосульфат магния (MgOH)₂SO₄, дигидроксохлорид алюминия Al(OH)₂Cl.

¹ Формулу гидроксида аммония чаще записывают так: NH₃·H₂O (см. подразд. 18.2.3).

1.4. Количественные соотношения в химии

Химические уравнения позволяют устанавливать соотношения (массовые, объемные) между количествами вещества реагентов и продуктов химических реакций. Количество вещества в химии измеряют в молях.

Моль — это такое количество вещества, которое содержит столько же специфицированных структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Специфицированными структурными единицами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и любые другие частицы.

Число частиц в 1 моле равно числу Авогадро (N_A). Приблизительное используемое в расчетах значение $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$.

Массу одного моля вещества, выраженную в граммах, называют *молярной массой*. Численно молярная масса равна атомной или молекулярной массе этого вещества. Размерность молярной массы — г/моль.

При проведении количественных расчетов используют закон сохранения массы веществ и закон постоянства состава вещества.

Первоначально **закон сохранения массы веществ** был сформулирован следующим образом:

Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

С появлением теории относительности А. Эйнштейна стало ясно, что выделение или поглощение энергии (E) в любом процессе, в том числе и в ходе химической реакции, должно приводить к изменению массы (Δm):

$$E = \Delta mc^2,$$

где c — скорость света.

Поэтому формулировка закона сохранения массы веществ была изменена:

Сумма массы вещества системы и массы, эквивалентной энергии, которая получена или отдана этой системой, постоянна.

Однако учитывать преобразование энергии в массу при проведении расчетов по химическим уравнениям не имеет смысла. Энергиям, которые выделяются или поглощаются в процессе химической реакции, соответствуют настолько малые изменения массы, что их нельзя измерить¹. Закон сохранения массы веществ в современной формулировке следует применять только для ядерных реакций, сопровождающихся выделением огромного количества энергии (на 6—9 порядков больше, чем для химических реакций).

По существу закон сохранения массы означает, что число атомов каждого элемента в исходных веществах и продуктах реакции одно и то же.

Согласно **закону постоянства состава вещества**:

Любое химически чистое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же химических элементов, причем отношения масс элементов постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами.

¹ Выделению 100 кДж энергии соответствует уменьшение массы на $\sim 10^{-12}$ г.

На настоящий момент ясно, что этот закон выполняется только для химических соединений, состоящих из молекул. Для сложных веществ, которые состоят из атомов или ионов, его нельзя считать справедливым. Для таких веществ (например, для сульфида железа $\text{Fe}_{0,887-1,0}\text{S}$ и оксида титана $\text{TiO}_{0,77-1,3}$) определяют границы состава, а не точное число атомов в химическом соединении. Однако при записи химических уравнений и при проведении по ним расчетов законом постоянства состава вещества пользуются практически всегда, приписывая всем участникам реакции строго определенные формулы.

Если химические реакции протекают с участием газообразных веществ, то для определения количества этих веществ используют закон Авогадро и уравнение Клапейрона — Менделеева.

Закон Авогадро утверждает:

В равных объемах различных газов, взятых при одинаковых значениях температуры и давления, содержится одно и то же число молекул.

Для химических расчетов более важно *следствие из закона Авогадро*:

Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

Закон Авогадро справедлив только для *идеального газа*, в котором единственно возможным видом взаимодействия между частицами является их упругое соударение. При *нормальных условиях*, т.е. температуре 0°C (273 K) и давлении 1 атм, объем 1 моля идеального газа — *молярный объем* — составляет 22,414 л/моль. Для реальных газов молярные объемы несколько отличаются от приведенного значения; например, объем 1 моля хлороводорода равен 22,253 л, 1 моля аммиака — 22,065 л. В приближенных расчетах этим отличием чаще всего пренебрегают.

Объединенный газовый закон, или **уравнение Клапейрона — Менделеева**¹, устанавливает:

Давление, объем и абсолютная температура газа связаны уравнением

$$pV = nRT,$$

где p — давление газа; Па; V — объем газа, м^3 ; n — число молей газа; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$).

Если объем или давление выражены в каких-либо иных единицах, следует использовать другие значения универсальной газовой постоянной:

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 62,4 \frac{\text{л} \cdot \text{мм рт. ст.}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

¹ Это уравнение называют также *уравнением состояния идеального газа*.

Хотя уравнению Клапейрона — Менделеева точно подчиняется только идеальный газ, это уравнение при давлениях, близких к атмосферному, хорошо описывает и реальные газы.

Если в химической реакции участвует несколько газов, давление газовой смеси равно сумме давлений, создаваемых каждым из ее компонентов. Давление компонента газовой смеси называют его *парциальным давлением*. Оно может быть рассчитано по уравнению Клапейрона — Менделеева при условии, что число молей компонента и общий объем газовой смеси известны.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите элемент, находящийся в восьмой группе и третьем периоде «длинного» варианта Периодической системы элементов.
2. Дайте определение понятия «молекулярная масса вещества». Какова размерность этой величины?
3. Среди перечисленных веществ укажите простые и сложные: вода, кислород, азот, озон, сталь, бронза, целлюлоза, сахар (сахароза), железо.
4. Каков смысл стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции?
5. К каким классам относятся химические соединения, состав которых описывается формулами: HCl , NaCl , Fe_2O_3 , NO , NaHSO_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CO_2 , Fe_3O_4 , MgAl_2O_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$?
6. Сколько молей атомов азота содержится в 0,25 моля нитрата аммония NH_4NO_3 ? Сколько молей молекулярного азота N_2 может быть получено при полном разложении 0,25 моля нитрата аммония?
7. При нормальных условиях отмерили 1 м^3 природного газа. Какой объем он займет при температуре 25°C и давлении 740 мм рт. ст.?

2.1. Основные понятия и определения

Термодинамика — наука, изучающая закономерности превращения теплоты, работы и прочих форм энергии друг в друга. *Химическая термодинамика* применяет общие законы термодинамики к химическим процессам и решает в основном задачи двух типов. Во-первых, с ее помощью определяют, сколько энергии выделяется или поглощается при химической реакции. Такие расчеты используют, например, при разработке ракетных топлив или анализе энергетики биохимических процессов. Во-вторых, ее законы позволяют определить, каким станет состав смеси веществ к тому моменту, когда химические превращения в системе завершатся. Особенно важно, что для применения законов химической термодинамики нужно знать только свойства исходных веществ и продуктов реакции.

Термодинамика имеет свои ограничения. В частности, она ничего не говорит ни о скорости, с которой исходные вещества превращаются в продукты реакции, ни о конкретном пути этого превращения, т.е. о механизме реакции. Нельзя использовать законы термодинамики для описания отдельных частиц (атомов, молекул или ионов). Они применимы только тогда, когда исследуемые объекты состоят из миллионов и миллиардов частиц. При этом условии точность термодинамических расчетов ограничивается только погрешностями используемых данных.

«Всякий объект, изучаемый термодинамикой, обычно называется системой» (Льюис Дж. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. — Л., 1936). Точнее говоря, под *термодинамической системой* понимают часть Вселенной, выделенную при помощи реальных или мысленных границ. Система может быть простой или сложной, большой или маленькой, хотя, как было сказано, очень маленькой она быть не может — в ней должно быть много атомов или молекул. Все, что находится вне системы, называют *внешней средой*.

В зависимости от характера взаимодействия термодинамической системы с внешней средой системы подразделяют на изолированные, закрытые и открытые. *Изолированная система* не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом. Примером такой системы могло бы служить содержимое термоса, обеспечивающего абсолютную теплоизоляцию. Систему, которая обменивается с внешней средой энергией, но не обменивается веществом, называют *закрытой*. Такой системой является смесь веществ в закупоренной колбе или пробирке, которую можно нагревать или охлаждать. Обменивающуюся с внешней средой и энергией, и веществом систему называют *открытой*. Примером открытой системы может служить стакан с водой: во-первых, вода испаряется или конденсируется; во-вторых, вода поглощает из воздуха или выделяет в него углекислый газ, кислород, азот и другие газы. Открытыми системами являются все живые организмы.

В реальности невозможно создать такие границы, которые были бы абсолютно непроницаемы для вещества и энергии. Поэтому все существующие в природе системы, строго говоря, являются открытыми. Однако если перенос вещества или энергии через границы открытой системы ничтожно мал, то ее приближенно можно считать закрытой или даже изолированной. Такие приближения позволяют упростить термодинамическое описание системы: изолированную систему описать проще, чем закрытую, а закрытую — проще, чем открытую. Так, содержимое обычного термоса приближенно считают изолированной системой, а смесь веществ, которые не испаряются и не реагируют с газами воздуха, в открытой колбе или пробирке — закрытой системой.

Состояние, в котором находится система, можно охарактеризовать рядом параметров: температурой, давлением, объемом, количеством находящихся в системе веществ (составом) и т.д. Параметры системы делят на экстенсивные и интенсивные. *Экстенсивными* называют параметры, значения которых зависят от общего размера системы. Примеры экстенсивных параметров — масса (m), объем (V) и количество вещества (n). *Интенсивные параметры*, такие как температура (T), давление (p) и концентрация (C), от размера системы не зависят. Любое изменение состояния системы, т.е. ее параметров, называют *процессом*. Процессы могут быть физическими (плавление, испарение и т.д.) или химическими (реакции).

Система состоит из *компонентов* — веществ, количества которых можно менять независимо друг от друга. Например, компоненты водного раствора хлорида натрия — это вода H_2O и хлорид натрия $NaCl$, хотя в действительности раствор состоит из молекул воды и ионов Na^+ и Cl^- . Ионы нельзя считать компонентами раствора, так как их количество невозможно менять независимо друг от друга: согласно условию электронейтральности число катионов Na^+ в растворе должно быть равно числу анионов Cl^- . В зависимости от числа компонентов системы подразделяют на одно-, двух-, трех-, ..., многокомпонентные.

Часть системы, в пределах которой химический состав, плотность и другие интенсивные свойства постоянные или изменяются плавно, без скачков, называют *фазой*. При переходе из одной фазы в другую, т.е. на *границе раздела фаз*, эти свойства изменяются скачком. Например, в системе, состоящей из жидкой воды и льда на границе лед — жидкая вода скачком изменяется плотность воды. Фаза может быть прерывной: все отдельные кусочки льда, плавающие на поверхности воды, образуют одну фазу, так как интенсивные свойства этих кусочков одинаковые, а границы раздела отделяют их не друг от друга, а от другой фазы — жидкой воды. Отметим, что компонент в системе «лед — жидкая вода» один — вода H_2O .

Систему, состоящую только из одной фазы, называют *гомогенной* (однородной). Примерами гомогенных систем являются воздух и любой жидкий раствор сколь угодно сложного состава. Систему называют *гетерогенной* (неоднородной), если она состоит из нескольких фаз. Гетерогенной системой является смесь жидкой воды и льда (жидкой и твердой фаз) при температуре $0^\circ C$. Еще один пример гетерогенной системы — образец гранита. Гранит состоит из трех твердых фаз, отличающихся по внешнему виду, кристаллической структуре и свойствам: кварца, полевого шпата и слюды. Все три фазы хорошо видны на изломе образца гранита.

2.2. Тепловые эффекты химических реакций. Энтальпия

Любая система имеет некоторую внутреннюю энергию, которая может изменяться в результате теплообмена, механических и электрических процессов, химических реакций, ядерных превращений и т.д.

Внутреннюю энергию U системы определяют как сумму потенциальной и кинетической энергий всех составляющих ее частиц (молекул, атомов, электронов и т.д.), из которой нужно вычесть потенциальную и кинетическую энергию системы как целого. Внутренняя энергия тела увеличивается при его нагревании. При плавлении твердого вещества или испарении жидкости происходит дальнейшее увеличение внутренней энергии и, следовательно: $U_{\text{п}} > U_{\text{ж}} > U_{\text{т}}$, где $U_{\text{п}}$, $U_{\text{ж}}$, $U_{\text{т}}$ — внутренняя энергия вещества в парообразном, жидком и твердом состоянии соответственно.

В химических реакциях энергия химических связей в продуктах и исходных веществах почти всегда различная. Если в продуктах связи прочнее, чем в исходных веществах, то потенциальная энергия входящих в их состав атомов (точнее — атомных ядер и электронов) в результате реакции уменьшается, т.е. внутренняя энергия продуктов реакции становится меньше внутренней энергии исходных веществ. Если химические связи в продуктах реакции слабее, чем в исходных веществах, то внутренняя энергия продуктов оказывается больше внутренней энергии исходных веществ.

Согласно *закону сохранения энергии*:

Если в результате какого-либо процесса в закрытой или открытой системе внутренняя энергия изменяется, то избыток энергии выделяется во внешнюю среду, а недостаток энергии — восполняется из внешней среды.

Энергия может выделяться и поглощаться в виде теплоты, механической работы, электричества, света и т.д. Например, если химическая реакция идет в условиях постоянного давления и в результате реакции образуется газ, объем системы увеличивается. Расширяясь, система совершает механическую работу над внешней средой, расходуя на это часть своей внутренней энергии. По этому принципу за счет сжигания топлива работает двигатель внутреннего сгорания. Другой пример: в батарейке или в работающем аккумуляторе протекает химическая реакция с уменьшением внутренней энергии, которая выделяется во внешнюю среду в виде энергии электрического тока. Напротив, зарядка аккумулятора идет с увеличением его внутренней энергии за счет поглощения электрической энергии из внешней среды.

В настоящей главе мы будем обсуждать только превращение внутренней энергии в теплоту Q (последнюю называют также *тепловым эффектом процесса*) и механическую работу A расширения (сжатия).

Изменение¹ внутренней энергии системы ΔU , тепловой эффект процесса Q и механическая работа A связаны уравнением

¹ Знак Δ (дельта) означает изменение: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_1 , U_2 — внутренняя энергия системы до процесса и после процесса соответственно.

$$\Delta U + Q + A = 0,$$

или

$$Q = -\Delta U - A. \quad (2.1)$$

В процессах, протекающих при постоянном объеме (например, в запаянной ампуле или герметичном реакторе — автоклаве), работа расширения A системой не совершается ($A = 0$) и тепловой эффект процесса Q_V равен

$$Q_V = -\Delta U. \quad (2.2)$$

Индекс V в обозначении теплоты Q_V указывает на то, что процесс происходит при постоянном объеме системы.

Из уравнения (2.2) следует, что в случае если тепловой эффект $Q_V > 0$, т.е. теплота выделяется во внешнюю среду, внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$).

При $Q_V < 0$, когда теплота поглощается из внешней среды, внутренняя энергия системы увеличивается ($\Delta U > 0$).

В химии, биологии и науках о Земле гораздо чаще имеют дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. В этом случае работа A расширения (сжатия) системы при внешнем давлении p равна $p\Delta V$ и уравнение (2.1) можно записать так

$$Q_p = -\Delta U - p\Delta V = -\Delta(U + pV).$$

Величину $(U + pV)^1$ обозначают буквой H и называют *энтальпией* системы, а величину ΔH — *изменением энтальпии* системы в результате процесса, или просто — *энтальпией процесса*:

$$\Delta H = -Q_p. \quad (2.3)$$

Следовательно, в процессах, сопровождающихся выделением теплоты (*экзотермических*), энтальпия уменьшается ($\Delta H < 0$), а в процессах, протекающих с поглощением теплоты (*эндотермических*), энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$). При определении энтальпии химической реакции необходимо соблюдать условие не только постоянства давления, но и постоянства температуры (точнее — равенства начальной и конечной температуры). Если этого не делать, то энтальпия реакции оказывается больше на количество теплоты, затраченной на нагревание системы, или меньше — на количество теплоты, выделившейся при охлаждении системы.

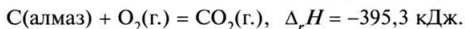
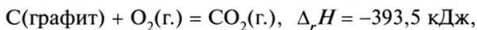
Окончательно определение энтальпии химической реакции можно сформулировать так:

Энтальпия химической реакции равна по величине и противоположна по знаку тепловому эффекту этой реакции, измеренному при постоянном давлении и постоянной температуре.

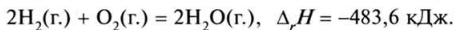
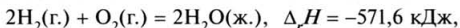
¹ Размерность давления в системе СИ — Па (Н/м²), объема — м³; следовательно, величина $p\Delta V$ имеет размерность Н · м или Дж.

Таким же образом определяют энтальпии процессов плавления, испарения, растворения. Энтальпию химической реакции обозначают символом $\Delta_r H$ (индекс r от англ. *reaction* — реакция), энтальпию плавления — $\Delta_m H$ (индекс m от англ. *melting* — плавление) и т.д. Используют также следующие обозначения: для энтальпии растворения — $\Delta_{\text{раств}} H$, энтальпии сублимации — $\Delta_{\text{субл}} H$.

Энтальпия химической реакции зависит от того, в каком агрегатном состоянии (твердом, жидком или газообразном), а также в какой аллотропной или полиморфной форме находятся ее участники. Например, при сгорании алмаза и графита (аллотропных форм углерода) выделяется разное количество теплоты:



Различаются также энтальпии реакций кислорода и водорода с образованием жидкой и газообразной воды:



Поэтому в уравнениях реакций, для которых приводят энтальпию или тепловой эффект (в так называемых *термохимических уравнениях*) обязательно указывают состояния реагентов и продуктов реакции: полиморфные или аллотропные модификации, агрегатное состояние — газообразное (г.), жидкое (ж.), кристаллическое (к.), состояние в растворе (р.).

2.3. Энтальпия образования вещества. Стандартное состояние вещества и элемента

Энтальпия ($H = U + pV$) равна полному количеству теплоты, которую можно получить от системы в химических и физических процессах, протекающих при постоянном давлении. В принципе, энтальпию любого вещества можно вычислить, так как его полная внутренняя энергия определяется из соотношения Эйнштейна $E = mc^2$, а давление и объем имеют вполне определенные значения. На практике такие «абсолютные» значения энтальпии никогда не используют, поскольку их невозможно определить с достаточной точностью¹. Поэтому вместо них измеряют и приводят в справочниках энтальпии химических реакций. Чаще всего в термодинамические справочники включают энтальпии реакций, в которых исходные вещества и продукты находятся в так называемом стандартном состоянии. Эти энтальпии называют *стандартными*² энтальпиями реакций и обозначают $\Delta_r H^\circ$.

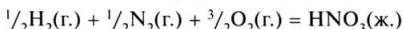
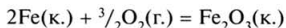
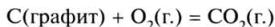
¹ Из-за огромного значения квадрата скорости света c^2 неизбежная неточность определения массы вещества, а значит, и Δm приводит к такой погрешности расчета внутренней энергии ΔU , которая во много раз превышает энтальпию любых химических или физических процессов, кроме ядерных реакций.

² Знак (°) в обозначении $\Delta_r H^\circ$ указывает на то, что энтальпия реакции определена при стандартных состояниях ее участников.

*Стандартное состояние веществ*¹ выбирают по определенным правилам.

- Для твердых и жидких веществ стандартным состоянием является индивидуальное вещество. Для газообразных веществ стандартным состоянием считается газ при давлении 1 атм.
- Для вещества, находящегося в растворе, за стандартное состояние принимают его идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л (1 М). (Понятие «идеальный раствор» обсуждается в подразд. 5.3.1.)

Для термодинамических расчетов наиболее важными являются реакции, в которых 1 моль какого-либо вещества образуется из простых веществ, например:



Эти реакции в термодинамике называют *реакциями образования веществ* и записывают их, как и любые другие, для которых определяют тепловой эффект или энтальпию, с указанием агрегатных состояний и аллотропных или полиморфных модификаций (если они есть) участников.

Если химический элемент образует несколько простых веществ (аллотропных или полиморфных модификаций), в уравнениях реакций образования всех его соединений всегда указывают только одно из этих простых веществ, которое называют *стандартным состоянием элемента*². Обычно это — наиболее устойчивое простое вещество, образуемое данным элементом при стандартной температуре 298,15 К и стандартном давлении 1 атм. Так, в качестве стандартного состояния элемента азота используют газообразный молекулярный азот при давлении 1 атм, элемента углерода — графит, элемента меди — кристаллическую медь. Иногда из этого правила делают исключения. Например, за стандартное состояние элемента фосфора выбирают его наименее устойчивую, но лучше всего изученную модификацию — белый фосфор.

Энтальпию реакции образования 1 моля вещества в стандартном состоянии из простых веществ, являющихся стандартными состояниями элементов, называют *стандартной энтальпией образования* $\Delta_f H^\circ$ этого вещества.

Индекс *f* в обозначении энтальпии образования от англ. *formation* — образование; знак (°) указывает, что энтальпия относится к стандартному состоянию вещества³.

¹ Не следует путать близкие по звучанию, но не по смыслу, понятия «стандартное состояние» и «стандартные условия». (Напомним, что стандартными считают следующие условия: температура 25 °С, или 298,15 К; давление 1 атм.) Типичной ошибкой является утверждение, что «стандартное состояние вещества — это его состояние при стандартных условиях».

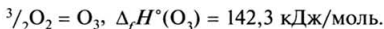
² В сложившейся терминологии словосочетание «стандартное состояние» входит в формулировки двух различных понятий — «стандартное состояние вещества» и «стандартное состояние элемента».

³ Знак (°) в обозначении других термодинамических величин имеет тот же смысл.

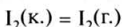
Стандартные энтальпии приведенных выше реакций образования диоксида углерода $\text{CO}_2(\text{г.})$, оксида железа(III) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к.})$ и азотной кислоты $\text{HNO}_3(\text{ж.})$ равны $-393,5$, $-822,2$ и $-174,1$ кДж/моль соответственно.

Энтальпия образования простого вещества, являющегося стандартным состоянием образующего его элемента, соответствует «реакции образования» этого вещества из самого себя и поэтому равна нулю.

Энтальпии образования простых веществ, не являющихся стандартными состояниями элементов, разумеется, не равны нулю. Например, стандартная энтальпия образования озона $\Delta_f H^\circ(\text{O}_3)$ — это энтальпия реакции образования озона из молекулярного кислорода, представляющего собой стандартное состояние элемента кислорода:



Стандартная энтальпия образования газообразного иода при температуре 298 К соответствует процессу



и равна энтальпии сублимации иода

$$\Delta_f H^\circ(\text{I}_2(\text{г.})) = \Delta_{\text{субл}} H^\circ = 62,4 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартные энтальпии образования большого числа веществ приведены в термодинамических справочниках. Значения этих энтальпий получены экспериментальным путем или рассчитаны. Методика расчета приведена в подразд. 2.4.

Большая часть имеющихся данных относится к температуре 298 К (точнее 298,15 К), которую указывают в обозначении стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Энтальпии реакций образования, так же как и энтальпии любых других химических реакций, зависят от температуры довольно слабо. Например, для оксида хрома(III) при температуре 298 К $\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к.})) = -1\,140,6$ кДж/моль, при температуре 1 000 К $\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к.})) = -1\,153,3$ кДж/моль. Поэтому в приближенных расчетах энтальпии образования веществ и энтальпии реакций считают не зависящими от температуры.

2.4. Закон Гесса. Расчет энтальпий реакций

Для экспериментального определения энтальпий реакций используют специальные приборы, называемые калориметрами¹. Проводить в них можно только те реакции, которые идут с заметной скоростью и без образования побочных продуктов.

Если реакция этим условиям не отвечает, ее энтальпию рассчитывают по **закону Гесса**²:

¹ Название прибора обусловлено тем, что вплоть до конца XX в. теплоту было принято измерять в калориях (1 кал = 4,184 Дж).

² Г. И. Гесс (1802—1850 гг.) — академик, профессор Горного института в Санкт-Петербурге, автор первого учебника химии на русском языке.

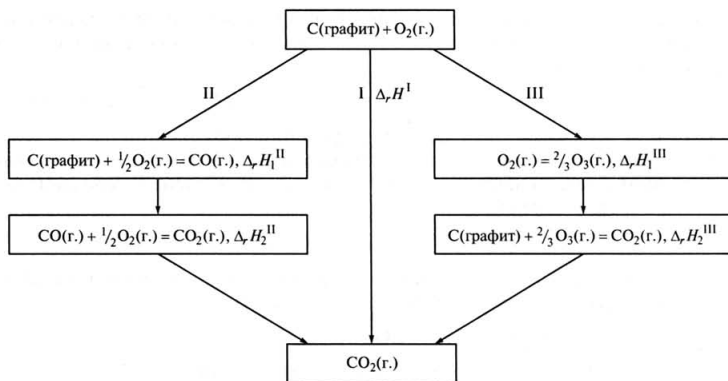
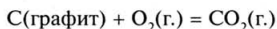


Рис. 2.1. Возможные пути (I—III) получения диоксида углерода

Энтальпия химического процесса не зависит от пути проведения этого процесса, т.е. от числа и вида промежуточных стадий, а определяется исключительно начальным и конечным состоянием системы, т.е. исходными веществами и продуктами реакции.

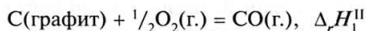
Поясним закон Гесса на примере процесса получения 1 моля диоксида углерода CO_2 из 1 моля углерода (графита) и 1 моля кислорода:



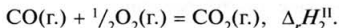
Это превращение можно осуществить разными путями, различающимися по числу и характеру промежуточных стадий; некоторые из них схематически представлены на рис. 2.1.

Первый путь (I) — прямое превращение исходных веществ в продукт реакции в соответствии с приведенным выше уравнением без образования каких-либо промежуточных веществ; ему соответствует энтальпия реакции $\Delta_r H^I$.

Второй путь (II) — окисление графита до оксида углерода(II):

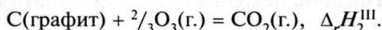
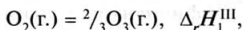


с последующим взаимодействием оксида углерода(II) с оставшимся кислородом:



Энтальпия первой реакции обозначена $\Delta_r H_1^{\text{II}}$, второй — $\Delta_r H_2^{\text{II}}$.

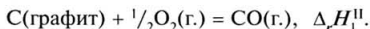
Третий путь (III) — на первой стадии из кислорода образуется озон, на второй — озон реагирует с графитом с образованием диоксида углерода:



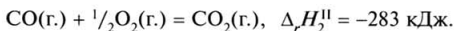
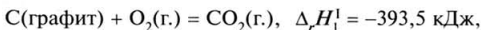
Согласно закону Гесса энтальпия реакции $\Delta_r H^I$ равна сумме энтальпий реакций, составляющих второй путь, а также сумме энтальпий реакций, составляющих третий путь:

$$\Delta_r H^I = \Delta_r H_1^{II} + \Delta_r H_2^{II} = \Delta_r H_1^{III} + \Delta_r H_2^{III}. \quad (2.4)$$

Покажем, как рассчитать энтальпию реакции образования оксида углерода(II), которую нельзя измерить непосредственно в калориметре, так как нельзя сжечь графит в кислороде так, чтобы получить оксид углерода(II) без примеси оксида углерода(IV):



В то же время экспериментально можно определить энтальпии реакций сгорания в кислороде графита и оксида углерода(II):

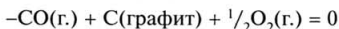
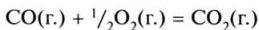
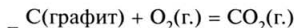


Тогда энтальпию реакции $\Delta_r H_1^{II}$ можно вычислить по уравнению

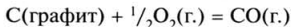
$$\Delta_r H_1^{II} = \Delta_r H^I - \Delta_r H_2^{II} = -393,5 + 283 = -110,5 \text{ кДж},$$

которое следует из соотношения (2.4).

Заметим, что уравнение реакции образования оксида углерода(II) из графита и кислорода можно получить, вычитая из уравнения реакции образования оксида углерода(IV) уравнение реакции сжигания оксида углерода(II):



или



Таким образом, важное значение имеют *следствия из закона Гесса*:

Если уравнение некоторой реакции можно составить из уравнений других реакций путем их сложения, вычитания и умножения на некоторые числа, то энтальпия данной реакции является результатом такой же комбинации (сложения, вычитания, умножения на те же числа) энтальпий этих других реакций.

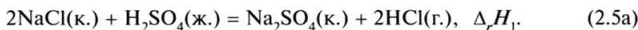
Энтальпия обратной реакции равна энтальпии прямой реакции, взятой с обратным знаком.

Энтальпия любой реакции может быть вычислена как разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

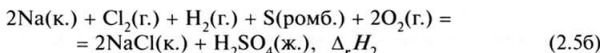
$$\Delta_r H = \sum_j \nu_{\text{прод},j} \Delta_f H_{\text{прод},j} - \sum_i \nu_{\text{исх},i} \Delta_f H_{\text{исх},i}, \quad (2.5)$$

где $\nu_{\text{исх},i}$ — стехиометрический коэффициент перед формулой i -го исходного вещества в уравнении реакции; $\nu_{\text{прод},j}$ — стехиометрический коэффициент перед формулой j -го продукта реакции; $\Delta_f H_{\text{исх},i}$, $\Delta_f H_{\text{прод},j}$ — энтальпии образования соответственно i -го исходного вещества и j -го продукта реакции; символы $\sum_i$, $\sum_j$ означают суммирование i, j слагаемых.

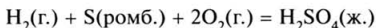
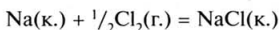
Покажем справедливость формулы (2.5) на примере вычисления энтальпии взаимодействия кристаллического хлорида натрия с серной кислотой



Как исходные вещества, так и продукты этой реакции можно получить из простых веществ, являющихся стандартными состояниями соответствующих элементов: кристаллического натрия, газообразных хлора, водорода и кислорода и ромбической серы. Все эти взаимопревращения схематически представлены на рис. 2.2. Нетрудно видеть, что реакция



представляет собой сумму реакции образования NaCl(к.) , умноженной на 2, и реакции образования $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})$:



Согласно следствию из закона Гесса энтальпия $\Delta_r H_2$ равна сумме удвоенной энтальпии образования NaCl(к.) и энтальпии образования $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})$:

$$\Delta_r H_2 = 2\Delta_f H(\text{NaCl(к.)}) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.})).$$

Аналогично энтальпия реакции

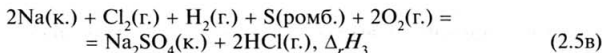


Рис. 2.2. Образование исходных веществ и продуктов реакции кристаллического хлорида натрия с серной кислотой из простых веществ

может быть получена комбинированием энтальпий образования $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к.})$ и $\text{HCl}(\text{г.})$:

$$\Delta_r H_3 = \Delta_f H(\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к.})) + 2\Delta_f H(\text{HCl}(\text{г.})).$$

Поскольку последовательное осуществление реакций (2.5б) и (2.5а) приводит к такому же результату, что и реакция (2.5в), то согласно закону Гесса:

$$\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 = \Delta_r H_3$$

или

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_3 - \Delta_r H_2.$$

Подставив в полученное выражение найденные $\Delta_r H_3$ и $\Delta_r H_2$, получаем требуемую формулу: энтальпия реакции (2.5а) равна разности между суммой энтальпий образования продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_1 = [2\Delta_f H(\text{HCl}(\text{г.})) + \Delta_f H(\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к.}))] - [2\Delta_f H(\text{NaCl}(\text{к.})) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.}))].$$

Если энтальпия реакции известна, а энтальпия образования одного из ее исходных веществ или продуктов — нет, то с помощью формулы (2.5) можно рассчитать неизвестную энтальпию образования. Например, стандартная энтальпия образования глюкозы¹ может быть вычислена по экспериментально установленной стандартной энтальпии сгорания глюкозы:

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.}) + 6\text{O}_2(\text{г.}) = 6\text{CO}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, $\Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ = -2\,801,2$ кДж/моль, которая связана с энтальпиями образования всех участников реакции уравнением

$$\Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})) = [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) + 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})) + 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{г.}))],$$

отсюда

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})) = 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) + 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{г.})) - \Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})).$$

Поскольку стандартные энтальпии образования $\text{CO}_2(\text{г.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ известны и равны соответственно $-393,5$ и $-285,8$ кДж/моль, а $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{г.})) = 0$, получим

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к.})) = 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - (-2\,801,2) = -1\,274,4 \text{ кДж/моль}.$$

2.5. Энтальпийные диаграммы

Изменение энтальпии системы при протекании в ней химических реакций иногда представляют в виде *энтальпийных диаграмм*. На этих диаграммах по вертикальной оси откладывают энтальпию системы, горизонтальными ли-

¹ Глюкозу, как и многие другие соединения, невозможно получить из простых веществ.

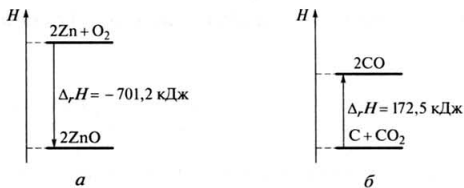


Рис. 2.3. Изменение энтальпии системы:

a — экзотермическая реакция ($\Delta_r H < 0$); *б* — эндотермическая реакция ($\Delta_r H > 0$)

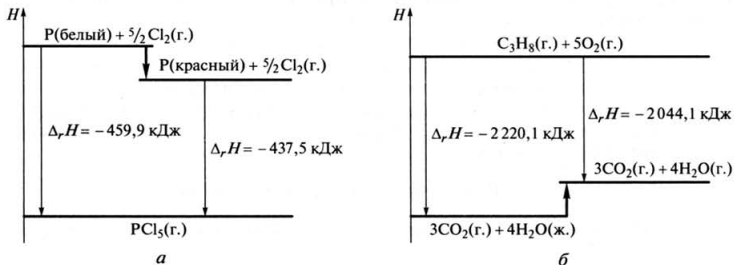


Рис. 2.4. Энтальпийные диаграммы реакций:

a — исходные вещества находятся в различных полиморфных модификациях; *б* — продукты реакции различаются агрегатным состоянием

ниями показывают состояния системы до начала реакции (исходные вещества) и после ее завершения (продукты реакции). Стрелка, соединяющая эти состояния, указывает направление процесса; длина стрелки характеризует изменение энтальпии ΔH . В случае экзотермической реакции энтальпия исходных веществ больше энтальпии продуктов реакции и стрелка направлена вниз (рис. 2.3, *a*), а в случае эндотермической реакции — вверх, так как энтальпия исходных веществ меньше энтальпии продуктов реакции (рис. 2.3, *б*).

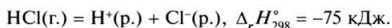
Энтальпийные диаграммы реакций белого и красного фосфора с хлором, а также реакций горения пропана с образованием жидкой и газообразной воды приведены на рис. 2.4. Видно, что энтальпия реакции белого фосфора с хлором меньше ($-459,9$ кДж), чем энтальпия реакции с участием красного фосфора ($-437,5$ кДж). Это связано с тем, что переход белого фосфора в красный происходит с выделением теплоты. Энтальпия этого процесса показана на рис. 2.4, *a* жирной стрелкой, направленной вниз. Энтальпия газообразной воды больше энтальпии жидкой воды, соответственно, энтальпия реакции пропана с кислородом (рис. 2.4, *б*) с образованием жидкой воды по абсолютной величине больше, чем с образованием газообразной воды. Энтальпия перехода жидкой воды в пар показана на диаграмме жирной стрелкой, направленной вверх.

2.6. Стандартные энтальпии образования ионов в растворах

Энтальпии образования отдельных ионов необходимы для расчета энтальпий реакций, протекающих в водных растворах электролитов. Однако получить раствор, в котором присутствуют ионы только одного типа, невозможно: в реальных растворах всегда содержатся одновременно и катионы, и анионы. Поэтому при определении энтальпий образования ионов условились полагать, что энтальпия образования гидратированного иона водорода $H^+(p.)$ равна нулю.

В качестве стандартного состояния ионов, как и других растворенных веществ, принимают их состояние в гипотетическом идеальном растворе с концентрацией 1 моль/л.

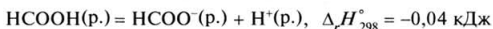
Покажем, как находят энтальпии образования ионов. Например, энтальпию образования иона Cl^- рассчитывают по определенным на опыте значениям энтальпии образования хлороводорода $HCl(g.)$ ($-92,1$ кДж/моль) и энтальпии растворения иона Cl^- в воде с образованием раствора, содержащего ионы водорода и хлора:



Поскольку энтальпия образования ионов $H^+(p.)$ принята равной нулю, получим

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ (Cl^-(p.)) &= \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_f H_{298}^\circ (H^+(p.)) + \Delta_f H_{298}^\circ (HCl(g.)) = \\ &= -75 - 92,1 = -167,1 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Энтальпии образования ионов наряду с энтальпиями образования веществ можно использовать для расчета энтальпий любых реакций с участием ионов. Например, стандартная энтальпия диссоциации муравьиной кислоты

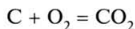
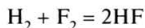


равна разности стандартных энтальпий образования формат-ионов $HCOO^-(p.)$ ($-426,22$ кДж/моль) и молекул $HCOOH$ в растворе ($-426,18$ кДж/моль). Нужно отметить, что энтальпия образования любого вещества в растворе включает в себя энергию взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем, поэтому она не равна энтальпии образования индивидуального (т.е. нерастворенного) вещества.

2.7. Направление химических реакций. Энтропия

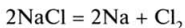
С термодинамической точки зрения все процессы делят на самопроизвольные и несамопроизвольные.

Самопроизвольный процесс протекает без всякой «помощи» извне, хотя иногда для его начала необходимо внешнее воздействие. Примерами таких процессов являются реакции



Взаимодействие водорода с фтором начинается сразу после смешения реагентов, а чтобы уголь загорелся, его необходимо нагреть до температуры около 800 °С. Однако тепловой эффект реакции углерода с кислородом оказывается намного больше первоначальных энергетических затрат.

Процессы, которые являются *несамопроизвольными*, не могут протекать без постоянной затраты работы извне. Таким, например, является электролиз расплава хлорида натрия:



который идет только при постоянном пропускании через систему электрического тока.

Современное представление о причинах самопроизвольности процессов лучше всего показать на примере упрощенной, но наглядной модели. Рассмотрим изолированную систему, представляющую собой ящик, содержащий четыре молекулы газа. Пусть эти молекулы ведут себя как упругие шарики. Мысленно разделим ящик на две половинки и будем наблюдать за системой с помощью прибора, который позволяет узнать, сколько молекул в данный момент находится в той или иной половине ящика, но не позволяет отличить молекулы-шарики друг от друга и определить их точное положение¹. Состояния I—V, которые можно обнаружить для рассматриваемой системы, показаны на рис. 2.5. Далее их будем обозначать числом шариков в левой и правой половинах ящика через двоеточие. Например, состояние I обозначим 4:0, состояние IV — 1:3 и т.д.

Состояния системы, которые подобно показанным на рис. 2.5 различаются макроскопически наблюдаемыми параметрами (в нашем случае — числом шариков в левой и правой половинах ящика), называют *макросостояниями*.

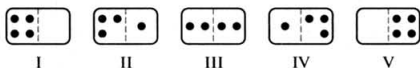


Рис. 2.5. Возможные варианты (I—V) распределения четырех шариков по двум половинкам ящика

В реальном мире *макросостояние системы* — это состояние, для которого известны значения таких макроскопических параметров, как температура, давление, состав, полная энергия и т.п. Если бы мы могли следить за движением каждого шарика в отдельности, то обнаружили бы, что большинство макросостояний реализуется несколькими различными способами. Эти способы называют *микросостояниями*. Они отличаются друг от друга тем, какие

¹ Так, зная температуру и давление газа в реальной системе, мы не можем определить положение и скорость каждой молекулы.

именно молекулы-шарики оказываются в левой, а какие — в правой половине ящика.

В общем случае *микросостояние системы* можно определить как состояние, для которого известно все, что происходит с каждой частицей системы. В реальном мире это означает, что известны координаты и скорости каждой из молекул, составляющих систему.

Макросостояния и все соответствующие им микросостояния системы из четырех шариков показаны на рис. 2.6. Макросостоянию 4:0 соответствует одно-единственное микросостояние. Макросостояние 3:1, как и 1:3, реализуется четырьмя способами (в одной из половинок ящика может оказаться каждый из четырех шариков). Состояние 2:2 может быть получено 6 способами; состоянию 0:4 подобно 4:0 соответствует одно микросостояние. Всего у данной системы 16 микросостояний.

Ясно, что хаотично движущийся шарик с одинаковой вероятностью может оказаться в любой половине ящика, каким бы ни было его исходное положение. Поэтому все микросостояния равновероятны и те макросостояния, которым соответствует большее число микросостояний, будут возникать чаще, чем состояния, реализующиеся малым числом микросостояний. Следовательно, вероятность обнаружить систему в определенном макросостоянии определяется числом образующих его микросостояний.

Число способов (микросостояний), которыми может быть реализовано данное макросостояние, называют *термодинамической вероятностью* дан-

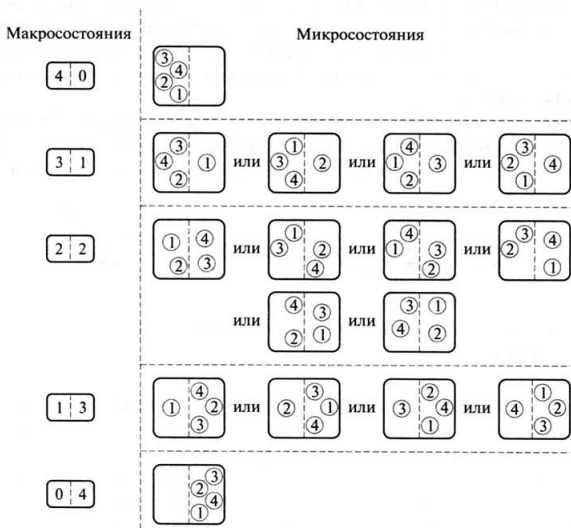


Рис. 2.6. Макро- и микросостояния системы из четырех шариков, которые находятся в ящике, разделенном на две половинки

ного макросостояния и обозначают буквой W . В нашей модели термодинамическая вероятность состояний $4:0$ и $0:4$ равна 1; состояний $3:1$ и $1:3$ — 4; состояния $2:2$ — 6. Если в начальный момент времени система находилась в одном из маловероятных состояний, например, когда все шарики собрались в левой половине ящика (макросостояние $4:0$), то уже при следующем наблюдении система скорее всего окажется в одном из макросостояний с большей термодинамической вероятностью ($2:2$, $3:1$ или $1:3$). Это и есть современное представление о причинах направленности природных процессов: все микросостояния равноценны, поэтому среди наблюдаемых макросостояний встречаются преимущественно те, которым соответствует наибольшее число микросостояний. Иначе говоря, процессы самопроизвольно протекают от состояний с низкой термодинамической вероятностью к состояниям с высокой термодинамической вероятностью.

Для системы, содержащей четыре молекулы-шарика, состояние, при котором все они в своем беспорядочном движении окажутся в одной и той же половине ящика, вполне реально — состояние $2:2$ встречается всего в 6 раз чаще, чем состояние $4:0$. Однако если взять 10 молекул, то состояние с их равномерным распределением по половинкам ящика $5:5$ будет реализовываться уже в 252 раза чаще¹, чем состояние $10:0$. Число молекул возросло в 2,5 раза, а термодинамическая вероятность состояния с равномерным распределением шариков увеличилась в 42 раза.

В системе, содержащей 100 молекул, термодинамическая вероятность состояния с равномерным распределением ($50:50$) будет превосходить вероятность состояния $100:0$ в 10^{29} раз. Наконец, в реальных системах, число частиц в которых соизмеримо с числом Авогадро, состояния с сильно неравномерным распределением частиц настолько маловероятны, что не появляются, по существу, никогда.

Даже в системах с небольшим количеством частиц число микросостояний системы (или ее термодинамическая вероятность W) весьма велико. Для реальных систем термодинамическая вероятность принимает настолько огромные значения, что сравнивать их и использовать в расчетах крайне неудобно. Поэтому для характеристики системы используют не саму величину W , а ее натуральный логарифм $\ln W$.

Величину $\ln W$, умноженную на постоянную Больцмана k , называют *энтропией* и обозначают буквой S :

$$S = k \ln W. \quad (2.6)$$

Постоянная Больцмана равна отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A и имеет размерность Дж/К:

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

¹ Число микросостояний W , реализующих макросостояние $n : (N - n)$ (N — число частиц в системе, n — число частиц в одной из половинок ящика), можно рассчитать по формуле

$W(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Символом $N!$ обозначен *факториал* N — произведение всех целых чисел от 1 до N : $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$.

Такую же размерность (Дж/К) имеет энтропия, так как логарифм термодинамической вероятности — безразмерная величина. Уравнение (2.6) называют *формулой Больцмана*, или *определением энтропии по Больцману*.

Энтропия согласно формуле (2.6) всегда положительная и прямо пропорционально зависит от размеров системы. Иными словами, при объединении двух систем их энтропии складывают. Поэтому энтропию определенного количества вещества можно рассчитать, умножив энтропию 1 моля этого вещества на число молей.

Поясним это свойство энтропии, вернувшись к примеру ящика с четырьмя шариками. Для состояния 2 : 2 термодинамическая вероятность $W = 6$. Теперь допустим, что система увеличилась в два раза, т. е. состоит из двух таких ящиков.

Тогда термодинамическая вероятность того, что в каждом из ящиков реализуется, например, состояние 2 : 2, составляет $6 \cdot 6 = 36 = 6^2$, а энтропия равна

$$S = k \ln W = k \ln 6^2 = 2k \ln 6,$$

т. е. в два раза больше энтропии макросостояния 2 : 2 для одного ящика.

Самопроизвольные процессы идут в направлении возрастания термодинамической вероятности, а следовательно, и энтропии системы. Поэтому возрастание энтропии в изолированной системе является условием самопроизвольности протекающего в этой системе процесса. Это утверждение носит название *второго закона термодинамики*.

Очень часто энтропию называют *мерой беспорядка в системе*. В ряде случаев смысл такого уподобления очевиден: беспорядок на столе или в комнате можно организовать существенно большим числом способов, чем упорядоченный быт. Но уже в примере с молекулами-шариками сказать, в каком случае порядок выше — при их равномерном распределении по половинкам ящика или при предельно неравномерном распределении — довольно затруднительно. Поэтому принято те состояния, которые реализуются небольшим числом способов, т. е. имеют низкую энтропию, считать *упорядоченными*, а те состояния, которые можно воспроизвести громадным числом способов, — *неупорядоченными*.

Как было сказано, каждое микросостояние реальной системы задается не только координатами всех частиц, как в примере с молекулами-шариками, но и их скоростями. Поэтому чем активнее молекулы участвуют в тепловом движении, тем больше микросостояний они могут образовать. Следовательно, термодинамическая вероятность и энтропия вещества увеличиваются с ростом температуры. Кроме того, при плавлении или испарении вещества межмолекулярные связи ослабевают или даже разрываются совсем, что увеличивает число независимо движущихся частиц и также приводит к повышению энтропии.

Следует подчеркнуть, что в отличие от энтальпии вещества, отсчитываемой от условно выбранного нуля — стандартного состояния элементов, для энтропии вещества используют абсолютные значения. Для газа, состоящего из не очень сложных молекул, энтропию вычисляют непосредствен-

но по формуле (2.6). Для более сложных веществ, особенно кристаллических и жидких, энтропию получают из экспериментальных данных¹.

Абсолютные значения энтропии приводят в термодинамических справочниках. Значение энтропии 1 моля вещества в его стандартном состоянии называют *стандартной энтропией* и обозначают S° ; размерность энтропии — Дж/(моль · К). Поскольку значения S° — абсолютные энтропии веществ, а не энтропии их образования, символ Δ в обозначении энтропии не используют. Справочные значения S° обычно соответствуют температуре 298 К.

Ниже приведены стандартные энтропии S°_{298} (Дж/(моль · К)) некоторых веществ при температуре 298 К:

Алмаз С(к.)	2,4
Натрий Na(к.)	51,3
Водород H ₂ (г.)	130,6
Кислород O ₂ (г.)	205,0
Озон O ₃ (г.)	238,8
Вода* H ₂ O(к.)	41,5
Вода* H ₂ O(ж.)	63,4
Вода* H ₂ O(г.)	185,8
Оксид углерода(IV) CO ₂ (г.)	213,7
Оксид углерода(IV) CO ₂ (р.)	119,7
Хлорид натрия NaCl(к.)	72,4
Хлорид натрия NaCl(р.)	115,4

* Данные для воды относятся к температуре 0 °С (273 К).

Из представленных данных следует, что при фазовых переходах из твердого в жидкое и газообразное состояние энтропия вещества возрастает: $S^\circ(\text{H}_2\text{O(к.)}) < S^\circ(\text{H}_2\text{O(ж.)}) < S^\circ(\text{H}_2\text{O(г.)})$. Особенно значительно энтропия возрастает при превращении жидкости в газ. Это вполне объяснимо, так как в газе практически все межмолекулярные связи разорваны, молекулы распределены в объеме беспорядочно, и число способов, которыми это может быть реализовано, намного больше, чем в жидкости или твердом теле. Кроме того, при сравнении энтропии простых веществ, например алмаза и натрия, видно, что в твердых веществах с прочными пространственно направленными ковалентными связями (алмаз) энтропия меньше, чем в кристалле с более слабыми металлическими связями (натрий).

Существует еще ряд закономерностей, которыми можно пользоваться, чтобы предсказывать изменение энтропии в том или ином процессе.

- Энтропия обычно (хотя и не всегда) возрастает при растворении твердого вещества в воде или каком-либо другом растворителе: $S^\circ(\text{NaCl(к.)}) < S^\circ(\text{NaCl(р.)})$.
- Энтропия газа уменьшается при его растворении в воде или другом растворителе: $S^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) > S^\circ(\text{CO}_2(\text{р.}))$.
- Энтропия 1 моля вещества тем больше, чем сложнее его химический состав: $S^\circ(\text{Na(к.)}) < S^\circ(\text{NaCl(к.)})$, $S^\circ(\text{O}_2(\text{г.})) < S^\circ(\text{O}_3(\text{г.}))$.

¹ Методы экспериментального определения энтропии обсуждаются в физической химии.

- При одинаковой сложности состава вещества и одном и том же его агрегатном состоянии энтропия вещества тем больше, чем больше молекулярная масса: $S^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) < S^\circ(\text{O}_2(\text{г.}))$.

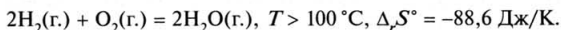
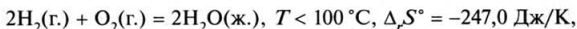
При определении энтропии ионов в растворах возникает та же проблема, что и при определении их энтальпий образования, а именно: невозможно получить и исследовать раствор, содержащий ионы только одного типа. Поэтому энтропию гидратированного иона $\text{H}^+(\text{р.})$ принимают равной нулю, после чего могут быть найдены энтропии всех остальных ионов. Поскольку энтропия ионов определяется относительно условно выбранного нуля, она может быть и отрицательной. Например, отрицательными являются энтропии ионов CO_3^{2-} и Al^{3+} . Это значит, что такие ионы вызывают вокруг себя упорядочение молекул воды. Считается, что энтропия растворителя в растворе остается неизменной, поэтому понижение энтропии раствора целиком приписывают присутствующим в нем ионам.

Энтропии реакций $\Delta_r S$ (или изменения энтропий в реакциях) рассчитывают так же, как и энтальпии, либо по справочным значениям энтропий исходных веществ и продуктов реакции, либо используя комбинацию известных энтропий других реакций. Энтропии веществ с повышением температуры возрастают. Однако, как показывает опыт, для большинства веществ они увеличиваются примерно одинаково. Поэтому энтропии реакций, как и энтальпии, мало зависят от температуры; например, для реакции

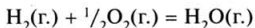


$$\Delta_r S_{298}^\circ = -187,8 \text{ Дж/К}, \quad \Delta_r S_{1000}^\circ = -183,8 \text{ Дж/К}.$$

Если же с ростом температуры изменяются агрегатные состояния участников реакции, то меняется сама реакция, а значит, и ее энтропия:



Энтропией образования вещества называют энтропию реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, являющихся стандартными состояниями элементов. В отличие от энтальпий образования энтропии образования веществ в термодинамических справочниках не приводят, поскольку они всегда могут быть рассчитаны по энтропиям исходных веществ и продуктов реакции. Например, для газообразной воды, образующейся по реакции



известны стандартные энтропии исходных веществ и продукта реакций: $S^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) = 130,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $S^\circ(\text{O}_2(\text{г.})) = 205 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = 188,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Тогда энтропия образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ равна

$$\Delta_f S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = 188,7 - 130,5 - 1/2 \cdot 205 = -44,3 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Абсолютные энтропии (или просто — энтропии) веществ всегда положительные, а энтропии образования веществ могут быть как положительными, так и отрицательными.

В примере с образованием воды отрицательный знак энтропии реакции обусловлен тем, что при ее протекании уменьшается число независимо движущихся молекул газа. Если бы продуктом реакции была жидкая вода или тем более лед, значение энтропии образования было бы еще меньше.

Примеры усложнения структуры при самопроизвольных процессах, происходящих в живых организмах, иногда толкуют как проявление неких «анти-энтропийных» закономерностей, которые якобы нарушают или ограничивают второй закон термодинамики. В действительности же второй закон требует лишь возрастания суммарной энтропии системы и внешней среды. Поэтому он допускает возможность таких самопроизвольных процессов, при которых уменьшение энтропии в системе «перекрывается» ее возрастанием в другом месте.

Пример такого комбинирования процессов — формирование сложных структур при росте живого организма за счет его обмена веществом и энергией с внешней средой: одновременно с уменьшением энтропии организма увеличивается энтропия окружающей его среды.

2.8. Энергия Гиббса

Использование энтропии как критерия самопроизвольности процессов, протекающих в закрытых системах, не всегда оказывается возможным, так как требует учета изменений, происходящих не только в системе, но и во внешней среде. Гораздо чаще для этих целей применяют другую термодинамическую функцию — *энергию Гиббса*, которую можно определить, используя свойства только самой системы. Покажем, как это сделать.

Тепловой эффект процесса Q и изменение энтропии внешней среды $S_{\text{вн.с}}$ взаимосвязаны. В экзотермических процессах теплота Q выделяется системой во внешнюю среду и энтропия последней растет (рис. 2.7, а). В эндотермических процессах, наоборот, теплота поглощается системой из внешней среды и энтропия внешней среды уменьшается (рис. 2.7, б).

Поскольку внешняя среда очень велика по сравнению с системой, полученная ею теплота Q практически не влияет на ее температуру. Температура системы благодаря теплообмену с внешней средой тоже остается постоянной.

Изменение энтропии системы, поглотившей теплоту Q при постоянной температуре T , вычисляют по формуле¹

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Учитывая, что теплота, полученная внешней средой, и энтальпия реакции, проходящей в системе, равны по абсолютному значению и противоположны по знаку ($Q = -\Delta_r H$), получим

$$\Delta S_{\text{вн.с}} = \frac{-\Delta_r H}{T}.$$

¹ Эту формулу выводят в курсе физики.

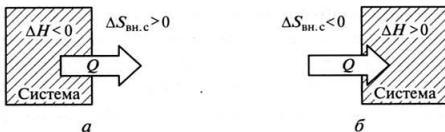


Рис. 2.7. Изменение энтальпии системы ΔH и энтропии внешней среды $\Delta S_{\text{вн.с}}$ в экзотермических (а) и эндотермических (б) реакциях

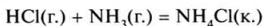
Тогда общее изменение энтропии, складывающееся из изменений энтропии системы и внешней среды, можно рассчитать из энтальпии и энтропии реакции таким образом:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta_r S + \Delta S_{\text{вн.с}} = \Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T}.$$

При этом самопроизвольной является реакция, для которой $\Delta S_{\text{общ}} > 0$ или

$$\Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} > 0. \quad (2.7)$$

Покажем, что условие (2.7) соблюдается для самопроизвольной реакции аммиака с газообразным хлороводородом при температуре 298 К:



Расчет энтальпии $\Delta_r H_{298}^\circ$ и энтропии $\Delta_r S_{298}^\circ$ этой реакции по справочным данным дает значения $\Delta_r H_{298}^\circ = -175,9$ кДж и $\Delta_r S_{298}^\circ = -283,6$ Дж/К, т.е. это — экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением энтропии. (Следует сказать, что отрицательный знак изменения энтропии в этой реакции предсказать легко, так как исходными веществами в ней являются газы, а продуктом — твердое вещество.)

Отрицательная энтальпия процесса должна вызвать положительное изменение энтропии внешней среды:

$$\Delta S_{\text{вн.с}} = -\frac{\Delta_r H}{T} = +\frac{175\,900}{298} = 590,3 \text{ Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии, складывающееся из изменений энтропий системы и внешней среды, равно

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta_r S + \Delta S_{\text{вн.с}} = \Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} = -283,6 + 590,3 = 306,7 \text{ Дж/К} > 0.$$

Как и следовало ожидать, самопроизвольному процессу соответствует возрастание энтропии.

Обычно условие (2.7) записывают в виде

$$\Delta_r H - T\Delta_r S < 0.$$

Таблица 2.1. Термодинамический анализ самопроизвольности процессов

$\Delta_r S$	$\Delta_r H > 0$	$\Delta_r H < 0$
$\Delta_r S > 0$	Реакции могут протекать самопроизвольно при высоких температурах ($\Delta_r G < 0$)	Реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах ($\Delta_r G < 0$)
$\Delta_r S < 0$	Реакции не могут протекать самопроизвольно ни при каких температурах ($\Delta_r G > 0$)	Реакции могут протекать самопроизвольно при низких температурах ($\Delta_r G < 0$)

Величину $\Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r(H - TS)$ обозначают $\Delta_r G$ и называют *изменением энергии Гиббса*¹, или *энергией Гиббса реакции*. Еще раз подчеркнем, что энергию Гиббса вычисляют из свойств только самой системы — изменения ее энтальпии и энтропии:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S. \quad (2.8)$$

Критерием самопроизвольности процесса в закрытой системе при постоянной температуре и постоянном давлении является условие уменьшения его энергии Гиббса:

$$\Delta_r G < 0.$$

В табл. 2.1 показано, как энтальпия и энтропия процесса определяют возможность его самопроизвольного протекания при различных температурах.

Как и в случае энтальпии, энергию Гиббса образования простого вещества, являющегося стандартным состоянием элемента, принимают равной нулю при любой температуре.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta_f G^\circ$ — это изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля вещества в его стандартном состоянии из простых веществ, являющихся стандартными состояниями соответствующих элементов.

При расчете стандартной энергии Гиббса образования ионов принимают, что стандартная энергия Гиббса образования иона $H^+(p)$, как и энтальпия образования и энтропия, равна нулю.

Стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta_f G^\circ$ при температуре 298 К приводят в термодинамических справочниках. Как и стандартные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° веществ, их можно использовать для расчета стандартных энергий Гиббса реакций $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j (n_{\text{прод},j} \Delta_f G_{\text{прод},j}^\circ) - \sum_i (n_{\text{исх},i} \Delta_f G_{\text{исх},i}^\circ),$$

где $n_{\text{исх},i}$, $n_{\text{прод},j}$ — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции перед формулой i -го исходного вещества и j -го продукта соответственно;

¹ Эту величину иногда называют также *свободной энергией Гиббса*, *изобарно-изотермическим потенциалом*, *потенциалом Гиббса*.

$\Delta_f G^\circ_{\text{исх},i}$, $\Delta_f G^\circ_{\text{прод},j}$ — стандартные энергии Гиббса образования i -го исходного вещества и j -го продукта соответственно.

Однако применять этот способ можно только при температуре 298 К. При других температурах расчет $\Delta_r G^\circ$ следует проводить по формуле (2.8) с использованием величин $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. При этом в приближенных расчетах предполагают, что энтальпия и энтропия реакций от температуры не зависят. Поэтому их вычисляют по справочным данным для температуры 298 К, а затем вычисляют $\Delta_r G^\circ$ при заданной температуре T :

$$\Delta_r G_T^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ. \quad (2.9)$$

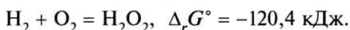
Энергия Гиббса имеет самостоятельный физический смысл. Изменение энергии Гиббса (ΔG) в результате некоторого процесса равно работе¹, которую в самопроизвольном процессе ($\Delta G < 0$) можно получить от системы, а в несамопроизвольном ($\Delta G > 0$) нужно затратить. Теперь можно дать точное термодинамическое определение самопроизвольности процесса. Процесс называют *самопроизвольным*, если хотя бы в принципе можно подобрать такие условия (включающие надлежащую аппаратуру, катализаторы химических реакций и т. п.), при которых этот процесс может быть использован как источник работы.

Например, вода из стоящего на подставке стакана (рис. 2.8) сама по себе не вытекает. Однако если опустить в стакан резиновую трубку, то с ее помощью можно получить струю воды, которая будет вращать колесико, поднимающее груз, т. е. можно совершить за счет процесса вытекания воды механическую работу. Поэтому вытекание воды из стакана является самопроизвольным процессом.

Понятие самопроизвольности не связано со скоростью процесса, которая при неподходящих условиях (например, в отсутствие катализатора) может оказаться очень низкой.

Например, реакция кислорода с водородом при комнатной температуре без катализатора не идет, так как ее скорость практически равна нулю. Тем не менее в термодинамическом смысле эта реакция является самопроизвольной, поскольку ее энергия Гиббса отрицательная. Самопроизвольной является реакция практически любого органического вещества с кислородом, так как при соответствующих условиях, например в топливном элементе с участием подходящего катализатора, эта реакция может быть использована для производства электрической энергии.

Важно также отметить, что не любой самопроизвольный процесс протекает в реальности. Например, реакция образования пероксида водорода из простых веществ при температуре 298 К имеет отрицательное значение энергии Гиббса:



Однако при взаимодействии кислорода с водородом всегда образуется вода H_2O , а не пероксид водорода H_2O_2 . Тем не менее подобрать условия для проведения процесса, в принципе, можно.

¹ Речь идет о механической работе, работе электрического тока и других видах работы.

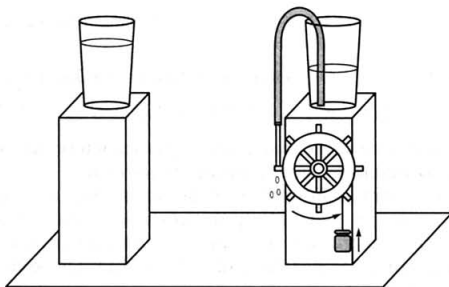
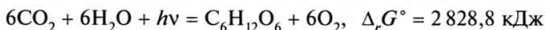


Рис. 2.8. Иллюстрация возможности получения работы при вытекании воды из стакана

Для несамопроизвольных процессов подбирать условия (катализатор, аппаратуру) бесполезно. Их все равно нельзя осуществить, если не затратить работу.

Например, известная реакция фотосинтеза



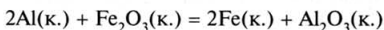
идет только благодаря поглощению растениями энергии солнечного света.

2.9. Энтальпийный и энтропийный факторы. Температурная зависимость энергии Гиббса реакции

Вернемся к уравнению (2.8), из которого следует, что значение и знак $\Delta_r G$ в каждом конкретном случае определяет соотношение величин $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$. Поэтому при термодинамическом анализе возможности самопроизвольного протекания процесса с использованием энергии Гиббса часто говорят о двух факторах: энтальпийном и энтропийном. *Энтальпийный фактор* считают благоприятным, если энтальпия реакции отрицательная ($\Delta_r H < 0$), а *энтропийный фактор* считают благоприятным при положительном изменении энтропии в реакции ($\Delta_r S > 0$).

Иногда один из факторов преобладает над другим. Так, энтальпийный фактор является определяющим для процессов, протекающих в твердой фазе, поскольку энтропия в них меняется очень мало.

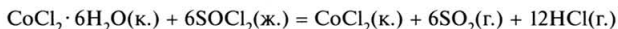
Энергии Гиббса таких реакций близки к их энтальпиям; например:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -853,5 \text{ кДж}, \quad \Delta_r S_{298}^\circ = -39,0 \text{ Дж/К}, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -842,0 \text{ кДж.}$$

Когда положительное изменение энтропии очень велико, преобладает энтропийный фактор. Обычно это происходит в реакциях с образованием боль-

шого количества газообразных веществ. Примером может служить самопроизвольная эндотермическая реакция



$$\Delta_r H^\circ_{298} = 414 \text{ кДж}, \quad \Delta_r S^\circ_{298} = 2243 \text{ Дж/К}, \quad \Delta_r G^\circ_{298} = -254 \text{ кДж},$$

в которой из жидких и твердых реагентов образуется 6 молей оксида серы(IV) и 12 молей хлороводорода в газообразном состоянии.

Если же влияние энтальпийного и энтропийного факторов сопоставимо, то возможность самопроизвольного протекания реакции, т.е. значение и знак энергии Гиббса, определяется соотношением значений энтальпии и энтропии (точнее, произведения $T\Delta S$) реакции (см. табл. 2.1). Поскольку роль энтропийного фактора увеличивается с ростом температуры, процесс, не являющийся самопроизвольным при низких температурах, может стать самопроизвольным при высоких температурах. Покажем это на примере реакции, протекающей при производстве чугуна:



Термодинамические параметры реакции при температуре 298 К, вычисленные по справочным данным, равны $\Delta_r H^\circ_{298} = 675,1 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ_{298} = 702,6 \text{ Дж/К}$, $\Delta_r G^\circ_{298} = 465,6 \text{ кДж}$. При стандартной температуре ($T = 298 \text{ К}$) энергия Гиббса реакции положительная, т.е. процесс восстановления оксида железа углеродом не является самопроизвольным. В то же время положительное изменение энтропии в реакции (благоприятный энтропийный фактор) говорит о том, что с ростом температуры энергия Гиббса должна уменьшаться. Определим, при какой температуре реакция станет самопроизвольной ($\Delta_r G^\circ < 0$). Воспользуемся для этого уравнением (2.9) и запишем неравенство:

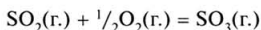
$$\Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} < 0,$$

из которого можно вычислить значение T :

$$T > \frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{\Delta_r S^\circ_{298}} = 961 \text{ К}.$$

На рис. 2.9 показаны рассчитанные по более точным формулам температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Расчет по этим данным дает значение температуры, при котором реакция станет самопроизвольной: $T = 983 \text{ К}$, что лишь немного отличается от результата, полученного в приближенном расчете. На практике эту реакцию проводят при температуре около 1000°C .

В качестве примера реакции, протекающей с отрицательными изменениями энтальпии ($\Delta_r H < 0$) и энтропии ($\Delta_r S < 0$), т.е. с благоприятным энтальпийным и неблагоприятным энтропийным фактором, рассмотрим процесс окисления оксида серы(IV):



Для этого процесса при стандартных условиях: $\Delta_r H^\circ_{298} = -98,9 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ_{298} = -94,6 \text{ Дж/К}$, $\Delta_r G^\circ_{298} = -70,7 \text{ кДж}$. Энергия Гиббса процесса возрастает с уве-

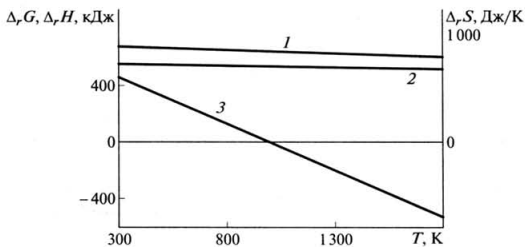


Рис. 2.9. Температурные зависимости энтальпии $\Delta_r H$ (1), энтропии $\Delta_r S$ (2) и энергии Гиббса $\Delta_r G$ (3) реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}$

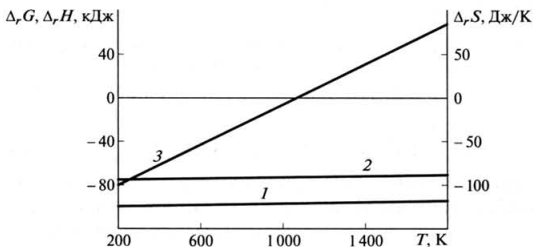


Рис. 2.10. Температурные зависимости энтальпии $\Delta_r H$ (1), энтропии $\Delta_r S$ (2) и энергии Гиббса $\Delta_r G$ (3) реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

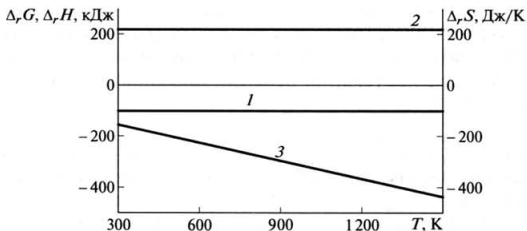


Рис. 2.11. Температурные зависимости энтальпии $\Delta_r H$ (1), энтропии $\Delta_r S$ (2) и энергии Гиббса $\Delta_r G$ (3) реакции $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$

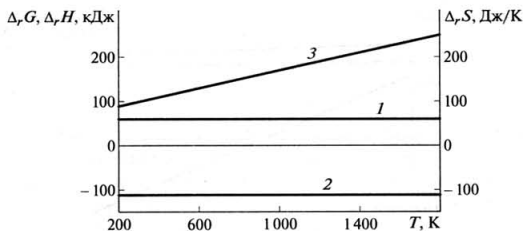
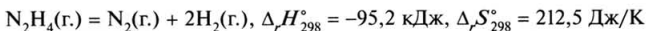


Рис. 2.12. Температурные зависимости энтальпии $\Delta_r H$ (1), энтропии $\Delta_r S$ (2) и энергии Гиббса $\Delta_r G$ (3) реакции $\text{Kr} + \text{F}_2 = \text{KrF}_2$

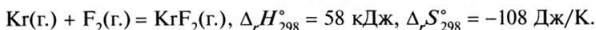
личением температуры и, как видно из рис. 2.10, при $T > 1046 \text{ K}$ принимает положительное значение.

Реакция разложения гидразина



протекает при благоприятных энтальпийном и энтропийном факторах. Поэтому она является самопроизвольной при любой температуре (рис. 2.11).

Для синтеза дифторида криптона, напротив, оба фактора неблагоприятны (рис. 2.12):



Поэтому данный процесс ни при каких условиях не является самопроизвольным и может протекать только при постоянной затрате внешней работы, например за счет поглощения энергии ультрафиолетового излучения.

2.10. Термодинамическая активность

До сих пор мы обсуждали реакции, в которых все участники находились в стандартных состояниях. Однако в реальности парциальные давления газов, входящих в реакционные газовые смеси, или концентрации растворов веществ, участвующих в процессе, могут отличаться от стандартных значений. Это нужно учитывать для того, чтобы сделать правильный вывод о термодинамической возможности протекания того или иного процесса. Например, вывод о возможности протекания реакции диссоциации уксусной кислоты при температуре 25°C (298 K):



сделанный по результатам расчета ее стандартной энергии Гиббса по справочным значениям $\Delta_r G_{298}^\circ$ участников, оказывается ошибочным. Стандартное значение $\Delta_r G^\circ$ положительное: $\Delta_r G^\circ = (-369,4 + 0) - (-396,5) = 27,1 \text{ кДж}$, что, на первый взгляд, противоречит экспериментально установленному факту диссоциации уксусной кислоты при растворении ее в воде. Однако в этих расчетах не учитывалось, что уксусная кислота слабая и диссоциирует незна-

чительно, поэтому концентрации ионов CH_3COO^- и H^+ в растворе намного меньше стандартного значения 1 моль/л, к которому относятся значения $\Delta_f G^\circ$.

Для того чтобы охарактеризовать отклонение энергии Гиббса образования вещества (или иона), находящегося в газовой смеси или в растворе, от его свойств в стандартном состоянии, используют величину, называемую *термодинамической активностью* (или просто *активностью*) данного вещества или иона. Ее обозначают буквой a и используют для определения энергии Гиббса образования вещества:

$$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln a, \quad (2.10)$$

где $\Delta_f G$ — энергия Гиббса образования вещества в состоянии, характеризующемся активностью a .

Очевидно, что активность вещества в стандартном состоянии равна 1. (В стандартном состоянии $\Delta_f G = \Delta_f G^\circ$; следовательно, $RT \ln a = 0 \Rightarrow a = 1$.)

Активность — безразмерная величина. Для газообразного вещества активность численно равна его парциальному давлению, выраженному в атмосферах (так как стандартное состояние соответствует давлению 1 атм). Для растворенных веществ или ионов активность численно близка к их концентрации¹, выраженной в молях на литр (стандартное состояние соответствует концентрации 1 моль/л).

Вернемся к примеру с раствором уксусной кислоты. Определим энергию Гиббса реакции ее диссоциации при условии, что концентрация молекул CH_3COOH равна стандартной концентрации 1 моль/л, а концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- составляют 0,0001 моль/л. Сначала рассчитаем энергии Гиббса образования ионов, которые не находятся в стандартных состояниях, поскольку их концентрации не равны 1 моль/л:

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{H}^+(\text{p.})) &\approx \Delta_f G^\circ(\text{H}^+(\text{p.})) + RT \ln C(\text{H}^+(\text{p.})) = 0 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 10^{-4} = \\ &= -22\,819 \text{ Дж/моль} \approx -22,8 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{p.})) &\approx \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{p.})) + RT \ln C(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{p.})) = \\ &= -369\,400 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 10^{-4} \text{ Дж/моль} = -392,2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Уксусная кислота находится в стандартном состоянии, так как ее концентрация равна 1 моль/л. Поэтому ее энергия Гиббса образования равна стандартной. Полученные значения энергий Гиббса образования участников позволяют найти реальное значение $\Delta_r G$ диссоциации:

$$\Delta_r G = (-392,2 - 22,8) - (-396,5) = -19,1 \text{ кДж} < 0.$$

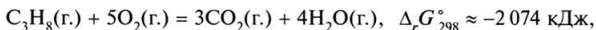
Следовательно, при достаточно малых концентрациях ионов H^+ и CH_3COO^- диссоциация уксусной кислоты идет самопроизвольно, что согласуется с экспериментом.

¹ Далее будет показано, что считать активность ионов равной их концентрации можно только в разбавленных растворах.

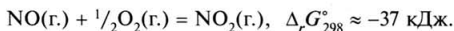
1. Укажите, какие из перечисленных систем можно считать открытыми, закрытыми или изолированными:
 - а) стакан с водой;
 - б) банка с водой, закрытая крышкой;
 - в) термос с водой.
2. Могут ли существовать соединения, энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$) которых:
 - а) $\Delta_f H^\circ > 0$; б) $\Delta_f H^\circ < 0$; в) $\Delta_f H^\circ = 0$?
3. Считая, что все приведенные ниже реакции проводят при давлении 1 атм и температуре 25 °С, укажите среди них ту, энтальпия которой равна стандартной энтальпии образования газообразного иодоводорода (24 кДж/моль):
 - а) $\text{H}(\text{г.}) + \text{I}(\text{г.}) = \text{HI}(\text{г.})$;
 - б) $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{г.}) = \text{HI}(\text{г.})$;
 - в) $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{к.}) = \text{HI}(\text{г.})$;
 - г) $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) = 2\text{HI}(\text{г.})$;
 - д) $\text{HI}(\text{г.}) = \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{г.})$.
4. Существуют ли вещества, энтропия которых S° отрицательная?
5. Существуют ли вещества, энтропия образования которых $\Delta_f S^\circ$ отрицательная?
6. Какие процессы называют самопроизвольными, какие — несамопроизвольными? Приведите примеры.
7. Каковы знаки величин ΔH и ΔS при плавлении льда? Каковы знаки изменения энергии Гиббса в этом процессе: а) при -10 °С; б) при 0 °С; в) при +10 °С?
8. Почему при расчете энергии Гиббса образования $\Delta_f G$ вещества в формулу (2.10) вместо активности газа подставляют его парциальное давление в атмосферах, а вместо активности растворенного вещества — его молярную концентрацию? Можно ли использовать значения давления и концентрации, выраженные в других единицах измерения, например давление подставлять в паскалях, а концентрацию — в мольных долях?

3.1. Скорость химической реакции

В гл. 2 было показано, что движущей силой любого химического процесса (при заданных значениях температуры и давления) является уменьшение энергии Гиббса системы. Однако величина $\Delta_r G$ не определяет скорость протекания процесса. Например, энергия Гиббса реакции пропана с кислородом имеет отрицательное значение:



однако она не идет без инициирования искрой или пламенем. Реакция окисления оксида азота(II), наоборот, при небольшой отрицательной энергии Гиббса легко и быстро протекает уже при комнатной температуре:



Следовательно, чтобы сделать вывод, пойдет или нет реакция при заданных условиях, знания ее термодинамических характеристик недостаточно, необходимо иметь сведения о закономерностях протекания реакции во времени, т. е. о скорости реакции. Изучением этих закономерностей занимается *химическая кинетика*.

Для химической реакции, протекающей в гомогенной системе (в газовой фазе или в растворе), *скоростью реакции* по одному из ее участников (исходному веществу или продукту) называют изменение количества вещества n этого участника в единице объема V в единицу времени τ :

$$r_{\text{гом}} = \pm \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta \tau}. \quad (3.1)$$

Учитывая, что отношение количества вещества к объему есть концентрация, можно сказать, что *скорость реакции* — это изменение концентрации C вещества (ΔC) в единицу времени:

$$r = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (3.2)$$

Скорость реакции по смыслу должна быть положительной величиной. Поэтому в выражениях (3.1), (3.2) ставят знак «минус», если скорость реакции определяют по концентрации какого-либо из исходных веществ, убывающей во времени ($\Delta C < 0$). Если же скорость реакции определяют по изменению концентрации одного из продуктов реакции, возрастающей во времени ($\Delta C > 0$), то ставят знак «плюс».

Рассмотрим простейшую химическую реакцию, в которой из 1 моля вещества А образуется 1 моль вещества В: $A \rightarrow B$.

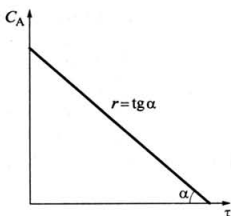


Рис. 3.1. Изменение концентрации исходного вещества А во времени при постоянной скорости реакции

Если концентрация C_A вещества А изменяется в ходе реакции линейно (рис. 3.1), то скорость реакции постоянна во времени и равна по модулю угловому коэффициенту (тангенсу угла наклона α) прямой $C_A = f(\tau)$. Однако гораздо чаще концентрации участников реакции изменяются нелинейно и скорость реакции зависит от времени (рис. 3.2). В этом случае можно говорить о *средней скорости реакции* за определенный промежуток времени $\Delta\tau_1$ или $\Delta\tau_2$. Из рис. 3.2, а видно, что средняя скорость реакции за промежуток времени $\Delta\tau_1$ не равна средней скорости реакции за промежуток времени $\Delta\tau_2$.

Истинную скорость реакции $r_{\text{ист}}$ в момент времени τ определяют за бесконечно малый промежуток времени $\Delta\tau$. Отношение бесконечно малого приращения¹ функции C к бесконечно малому приращению аргумента τ — это производная функции по данному аргументу. Следовательно, истинная скорость реакции есть производная концентрации вещества по времени:

$$r_{\text{ист}} = \pm \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (3.3)$$

Графически истинную скорость реакции определяют как тангенс угла наклона α касательной к кривой зависимости концентрации C от времени τ в данной точке. Из рис. 3.2, б видно, что скорость в момент времени τ_1 больше скорости в момент времени τ_2 .

В реакциях, протекающих в гетерогенных системах, взаимодействие реагентов происходит на поверхности раздела фаз. Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции* — это изменение количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности (S):

$$r_{\text{гет}} = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}. \quad (3.4)$$

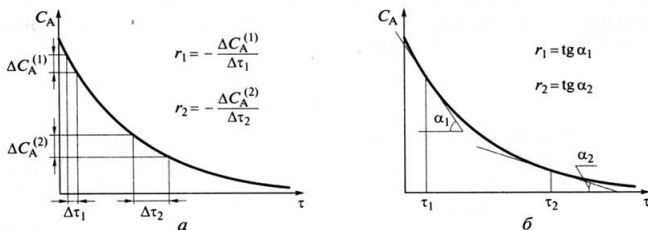


Рис. 3.2. Определение средней (а) и истинной (б) скорости реакции

¹ Бесконечно малые приращения обозначают с помощью знака дифференциала d : $d\tau$, dC .

Поскольку изменения количества вещества всех участников химической реакции связаны между собой стехиометрическими коэффициентами уравнения этой реакции, для определения скорости реакции может быть выбрана концентрация любого ее участника — реагента или продукта. Выбор вещества, по которому определяют скорость реакции, связан исключительно с удобством экспериментального измерения уменьшения или увеличения количества этого участника во времени. Например, при определении скорости реакции разложения оксида азота(V) в растворе



легче всего измерять объем кислорода V_{O_2} , выделившегося за определенный промежуток времени Δt . Зная объем V_{O_2} , температуру эксперимента T и давление p , можно вычислить количество вещества образовавшегося кислорода Δn_{O_2} .

Согласно уравнению реакции значение Δn_{O_2} равно половине количества вещества разложившегося оксида азота(V) $\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5}$ и половине количества вещества образовавшегося димера диоксида азота $\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4}$. Следовательно, скорость реакции¹, выраженная через изменение количества вещества кислорода, будет равна половине скорости разложения N_2O_5 (знак «минус» в уравнении (3.4)) и половине скорости образования N_2O_4 (знак «плюс» в уравнении (3.4)):

$$r = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{V \Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{V \Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V \Delta t}.$$

Скорость реакции, рассчитанная таким образом («на единицу стехиометрического коэффициента»), не зависит от того, по какому участнику реакции она была найдена.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и многих других факторов, среди которых важнейшими являются концентрации реагирующих веществ, температура и присутствие в реакционной системе катализатора.

3.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

Для того чтобы химическая реакция произошла, необходимо столкновение реагирующих частиц (радикалов, молекул или ионов), т.е. их сближение до расстояния, на котором они могут взаимодействовать друг с другом. Естественно, чем выше концентрации реагирующих веществ, тем чаще происходят такие столкновения и, соответственно, тем выше скорость химической реакции.

¹ Объем V в этом уравнении — это объем раствора, в котором протекает разложение оксида N_2O_5 .

В соответствии с **основным законом химической кинетики** (К. Гульдберг и П. Вааге, 1879 г.):

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, называемых порядками реакции по соответствующим веществам.

Этот закон называют также кинетической формой закона действующих масс¹, а его математическое выражение — *кинетическим уравнением химической реакции*:

$$r = k \prod_i C_i^{\alpha_i},$$

где C_i — концентрация i -го реагента; α_i — порядок реакции по i -му реагенту; символ $\prod$ означает произведение i сомножителей; k — коэффициент пропорциональности — так называемая *константа скорости реакции*, которая не зависит от концентраций реагентов, но зависит от температуры и других условий проведения реакции (природы растворителя, наличия катализатора и т.д.).

Порядок реакции и константу скорости реакции определяют экспериментально. Порядки реакции по различным реагентам могут иметь любые значения: целые, дробные, нулевые и даже отрицательные. Чаще всего они находятся в диапазоне от 0 до 2,0. По мере протекания реакции порядок по реагенту может изменяться.

Сумму всех показателей степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении называют *общим порядком (n) реакции*:

$$\sum_i \alpha_i = n.$$

В табл. 3.1 приведены кинетические уравнения некоторых реакций. Примечательно, что порядок реакции *трет*-бутилбромида со щелочью по гидроксид-ионам равен нулю, т.е. скорость реакции не зависит от концентрации ионов OH^- . Кинетическое уравнение реакции водорода и брома справедливо только на начальной стадии реакции; после образования заметного количества бромоводорода оно изменяется.

Константа скорости реакции k численно равна скорости химической реакции при концентрациях всех реагентов 1 моль/л. Размерность константы скорости реакции зависит от общего порядка реакции. Например, если концентрации реагентов измеряют в молях на литр, а время реакции — в секундах, то для реакции нулевого порядка размерность константы скорости реакции совпадает с размерностью скорости — моль/(л · с). Для реакции первого порядка ($n = 1$) размерность константы скорости — с⁻¹. Для реакции второго порядка ($n = 2$) размерность константы скорости реакции — л/(моль · с). Для реакции n -го порядка размерность константы скорости — л ^{$n-1$} /(моль ^{$n-1$} · с).

¹ Название связано с тем, что в XIX в. концентрации называли действующими массами.

Таблица 3.1. Экспериментально установленные кинетические уравнения для некоторых реакций

Реакция	Кинетическое уравнение*
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{p.}) = 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{p.}) + \text{O}_2(\text{г.})$	$r = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.}) = 2\text{HBr}(\text{г.})$	$r = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{1/2}$
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) = 2\text{HI}(\text{г.})$	$r = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}$
$\text{CH}_3\text{Br}(\text{p.}) + \text{OH}^-(\text{p.}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{p.}) + \text{Br}^-(\text{p.})$	$r = kC_{\text{CH}_3\text{Br}}C_{\text{OH}^-}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}(\text{p.}) + \text{OH}^-(\text{p.}) = (\text{CH}_3)_3\text{COH}(\text{p.}) + \text{Br}^-(\text{p.})$	$r = kC_{(\text{CH}_3)_3\text{CBr}}$
$3\text{Mn}^{2+}(\text{p.}) + 2\text{MnO}_4^-(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{p.}) = 5\text{MnO}_2(\text{тв.}) + 4\text{H}^+(\text{p.})$ (кислая среда)	$r = kC_{\text{H}^+}^{4/3}C_{\text{Mn}^{2+}}^{4/3}C_{\text{MnO}_4^-}^{1/3}$

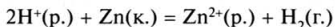
* Значения константы скорости реакции зависят от температуры и в таблице не приведены.

Из примеров, приведенных в табл. 3.1, видно, что порядок реакции по реагенту никак не связан с соответствующим стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. Более того, сходные на первый взгляд химические реакции имеют совершенно разные кинетические уравнения. Это объясняется тем, что только лишь небольшое число процессов протекает как непосредственное превращение исходных реагентов в продукты реакции, без образования каких-либо промежуточных веществ. Такие реакции называют *простыми*, или *элементарными*. Для элементарных реакций (и только для них!) порядок по каждому из участников совпадает с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении реакции. Абсолютное же большинство реакций являются *сложными* и включают несколько, иногда очень много¹, промежуточных стадий. Кинетическое уравнение сложной реакции описывает, по сути, лишь суммарную скорость расходования реагентов и образования продуктов реакции.

Гетерогенные процессы, в которых газы или растворы взаимодействуют с твердыми веществами, подчиняются еще более сложным кинетическим закономерностям. Это связано с тем, что гетерогенный процесс включает в себя помимо собственно химической реакции также стадии подвода реагентов к зоне реакции и вывода продуктов реакции из реакционной зоны. Ввиду того что все эти стадии проходят последовательно, скорость гетерогенного процесса определяется самой медленной из них. Если наиболее медленной стадией процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод от нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса определя-

¹ Реакция водорода с кислородом включает не менее 10 промежуточных стадий.

ется скоростью диффузии. Если самой медленной стадией является химическое превращение, то скорость гетерогенного процесса определяется скоростью химической реакции и подчиняется основному закону химической кинетики. При этом в кинетическое уравнение гетерогенной химической реакции входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Например, для реакции цинка с разбавленной кислотой



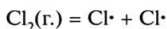
кинетическое уравнение имеет вид $r = kC_{\text{H}^+}$.

3.3. Механизм реакции

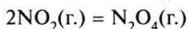
Как известно, большинство реакций являются сложными и включают несколько элементарных стадий. Совокупность элементарных стадий, происходящих в ходе химического превращения исходных веществ в продукты, называют *механизмом реакции*. Важной характеристикой каждой элементарной стадии или реакции является ее *молекулярность* — число частиц, одновременно вступающих во взаимодействие. Молекулярность совпадает с общим порядком элементарной реакции.

Известны примеры мономолекулярных, бимолекулярных и тримолекулярных процессов. Молекулярность, равная четырем и более, по-видимому, невозможна, так как вероятность одновременного столкновения четырех частиц практически равна нулю¹. Чаще всего встречаются реакции *мономолекулярные*, представляющие собой распад одной частицы, и *бимолекулярные* — результат столкновения двух частиц.

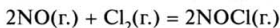
Примером мономолекулярной реакции является реакция распада молекулы хлора Cl_2 под действием света с образованием двух свободных радикалов — атомов хлора $\text{Cl}\cdot$, каждый из которых имеет по неспаренному электрону:



Пример бимолекулярной реакции — реакция димеризации оксида азота(IV) NO_2 :



тримолекулярной — реакция оксида азота(II) с хлором:



В сложных реакциях, протекающих в несколько стадий, каждая элементарная реакция имеет свою молекулярность, поэтому к сложным реакциям понятие «молекулярность» неприменимо. Сложные реакции в зависимости от их механизма подразделяют на последовательные, параллельные, цепные и сопряженные. Стадию, определяющую скорость сложной реакции, называют *лимитирующей*.

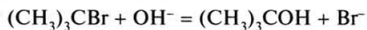
¹ Тем не менее реакции с общим порядком, равным четырем и более, известны.

Еще раз подчеркнем, что порядок сложной реакции — это формальная величина, не имеющая физического смысла. Однако во многих случаях порядок сложной реакции близок к целому числу. Например, скорость разложения оксида азота(V) в растворе:

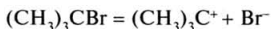


описывается кинетическим уравнением первого порядка (см. табл. 3.1). Целочисленный порядок этой реакции и ряда других можно объяснить наличием только одной элементарной стадии, определяющей (лимитирующей) скорость реакции в целом.

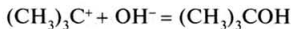
Последовательными называют реакции, в которых продукты одной стадии являются исходными веществами другой. Лимитирующей стадией последовательной реакции является самая медленная из элементарных реакций. Например, реакция *трет*-бутилбромида с водным раствором щелочи



протекает через две последовательные элементарные стадии. Первая — это распад органической молекулы на ионы:

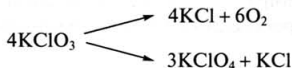


вторая — взаимодействие катиона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ с гидроксид-ионом:



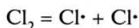
Более медленной и, следовательно, лимитирующей в данном случае является первая стадия. Поэтому, как видно из данных, представленных в табл. 3.1, скорость реакции практически не зависит от концентрации щелочи.

Параллельными называют реакции, в которых из одних и тех же реагентов одновременно образуется несколько продуктов. Для параллельных реакций стадией, определяющей наблюдаемую скорость исчезновения исходных веществ (лимитирующей стадией), является наиболее быстрая стадия. Например, при осторожном нагревании бертолетовой соли:

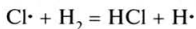


лимитирующим является процесс образования перхлората калия KClO_4 и хлорида калия KCl .

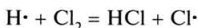
Цепные реакции можно рассматривать как частный случай последовательных реакций. Их особенностью является многократное повторение одних и тех же стадий, в которых участвуют свободные радикалы. Например, в термически инициируемой газофазной реакции хлора с водородом в результате столкновения молекул хлора Cl_2 со стенками сосуда или с какими-либо другими молекулами сначала образуются радикалы хлора $\text{Cl}\cdot$. Эту стадию называют стадией *зарождения цепи*:



Зарождение цепи может происходить и под действием света. Затем образовавшиеся радикалы $\text{Cl}\cdot$ вступают во взаимодействие с молекулами H_2 :



Радикалы $\text{H}\cdot$ в свою очередь реагируют с молекулами Cl_2 :



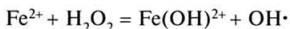
Два последних процесса повторяются много раз и составляют стадию *продолжения цепи*.

На стадии *обрыва цепи* происходит исчезновение радикалов в результате их столкновения друг с другом:

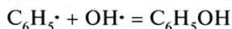
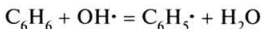


Цепными реакциями являются многие процессы окисления с участием кислорода O_2 как в живой, так и в неживой природе.

Сопряженными называют две реакции, одна из которых идет только при условии одновременного протекания другой. Обычно это происходит благодаря тому, что промежуточное вещество одной реакции становится исходным реагентом для другой. Например, бензол в водном растворе не реагирует с пероксидом водорода H_2O_2 . Однако если в этот раствор добавить соль железа(II), то начнется окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , сопровождающееся образованием гидроксильных радикалов



Эти радикалы вступают в реакцию с молекулами бензола, окисляя их до фенола:



Таким образом, реакция окисления бензола пероксидом водорода сопряжена с реакцией окисления им ионов Fe^{2+} .

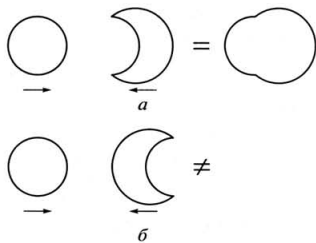
По подобным механизмам проходят многие биохимические реакции в живых организмах. Самопроизвольно они идти не могут, однако протекают благодаря сопряжению с процессами гидролиза аденозинтрифосфат-ионов или окисления глюкозы.

3.4. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Скорость подавляющего большинства химических реакций возрастает при повышении температуры¹. Причиной этого является увеличение с ростом температуры доли *активных молекул*, т.е. молекул, имеющих достаточную энергию для того, чтобы вступить в реакцию. Экспериментально наблюдае-

¹ Известно несколько примеров уменьшения скорости реакции при повышении температуры. Одним из них является реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

Рис. 3.3. Благоприятная (а) и неблагоприятная (б) ориентация молекул при их столкновении (стрелки указывают направление движения молекул)



мая зависимость скорости от температуры для большинства реакций, протекающих в растворах или газовой фазе, хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}, \quad (3.5)$$

где E_a — энергия активации процесса; A — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Энергия активации E_a — это минимальная избыточная энергия, которую необходимо иметь реагирующим молекулам для того, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. При температуре T доля молекул, имеющих энергию E_a (или более), равна $e^{-E_a/(RT)}$. С повышением температуры число активных молекул увеличивается и, следовательно, возрастает скорость химической реакции.

Кроме того, скорость реакции зависит от вероятности благоприятной пространственной ориентации молекул в момент их столкновения (так называемого *стерического фактора*). Схематически роль стерического фактора показана на рис. 3.3. Стерический фактор оказывает сильное влияние на скорость химической реакции. Особенно его влияние характерно для биохимических процессов, так как в них принимают участие очень крупные молекулы, химически активный фрагмент которых имеет относительно небольшой размер. В уравнении Аррениуса стерический фактор входит в предэкспоненциальный множитель A . Как правило, стерический фактор мало зависит от температуры.

Для приблизительных оценок зависимости скорости реакции от температуры можно использовать эмпирическое¹ **правило Вант-Гоффа**:

|| При увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2—4 раза.

Если для реакции, подчиняющейся правилу Вант-Гоффа, известны скорость r_1 при температуре T_1 , то скорость r_2 при температуре T_2 можно рассчитать по формуле

$$r_2 = r_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости реакции, или коэффициент Вант-Гоффа; $2 \leq \gamma \leq 4$.

¹ Понятие «эмпирическое» означает «найденное на опыте, но не имеющее теоретического обоснования».

Область применимости правила Вант-Гоффа сильно ограничена. Оно пригодно для небольших интервалов температуры ($\Delta T = 20 - 30$ градусов), и ему не подчиняются ни очень быстрые реакции, например образование осадков или взрывы в газовых смесях, ни медленные процессы, такие как коррозия.

Теперь рассмотрим подробнее, как зависит от температуры доля активных молекул. Средняя кинетическая энергия молекул при температуре T равна $3/2 kT$, где k — постоянная Больцмана. Однако энергия отдельных молекул может оказаться как намного меньше, так и намного больше этой средней величины.

На рис. 3.4 представлено распределение молекул по кинетической энергии в одном и том же образце при трех температурах. Это распределение называют *распределением Больцмана*. Здесь N — общее число молекул, E — кинетическая энергия молекулы, E_a — энергия активации реакции, dE — малое приращение кинетической энергии, dN_E — число молекул, имеющих энергию в диапазоне от E до $E + dE$. Чем больше величина $dN_E/(NdE)$, тем больше молекул имеют энергию, близкую к E_a .

Из рис. 3.4 видно, что при повышении температуры кривая распределения меняет свой вид: ее пик становится более низким, широким и смещается в сторону высоких энергий. Однако площадь под всеми кривыми остается одной и той же, поскольку общее число молекул при всех температурах одинаково.

Активными являются молекулы, энергия которых превышает E_a . При температуре T_1 их доля равна площади заштрихованной области под кривой T_1 , при температуре T_2 — под кривой T_2 , при температуре T_3 — под кривой T_3 . С ростом температуры доля молекул, обладающих энергией, большей E_a , увеличивается (при $E_a = 100$ кДж/моль и $T = 300$ К эта доля равна $4 \cdot 10^{-18}$; при $E_a = 100$ кДж/моль и $T = 1000$ К эта доля составляет $6 \cdot 10^{-6}$).

Из рис. 3.4 также следует, что чем меньше энергия активации, тем большее число молекул способно вступить при данной температуре в химическую реакцию. Поэтому реакции с малыми значениями энергии активации (менее 40 кДж/моль) проходят с большой скоростью уже при комнатной температуре. Примером являются ионные реакции в растворах, которые в большинстве случаев протекают практически мгновенно. Напротив, если энергия активации велика (более 120 кДж/моль), то при комнатной температуре лишь очень малое число частиц обладает энергией, позволяющей им вступить во взаимодействие.

Скорости таких реакций малы, и для того чтобы их протекание стало заметным, необходимо повышение температуры. Примером реакции с высокой энергией активации является реакция синтеза аммиака.

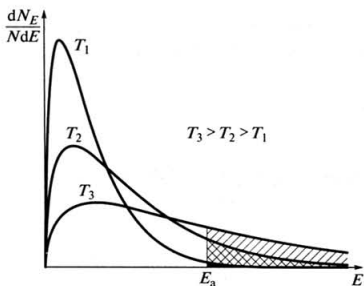


Рис. 3.4. Распределение молекул по энергии при температурах T_1 , T_2 , T_3 ($dN_E/(NdE)$ — доля молекул с энергией E)

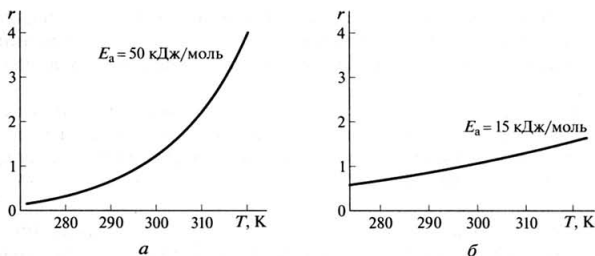


Рис. 3.5. Изменение скорости химической реакции в зависимости от температуры при большой (а) и малой (б) энергии активации (скорость реакции при $T = 298\text{ K}$ принята за единицу)

Чем больше энергия активации химической реакции, тем сильнее ее скорость зависит от температуры. На рис. 3.5 показаны соответствующие зависимости при разных энергиях активации.

Изображенный на рис. 3.6 *энергетический профиль* химической реакции показывает, как изменяется энергия реагирующих молекул в ходе их превращения в продукты реакции. При взаимодействии молекул исходных веществ сначала формируется переходное состояние $[A \cdots B]^*$, в котором старые связи в молекулах А и В уже отчасти разорваны, а новые уже начали формироваться. Энергия переходного состояния E^* больше энергии исходных веществ E_1 и продуктов E_2 , и на энергетическом профиле это состояние соответствует вершине барьера, отделяющего исходные вещества от продуктов реакции. Очевидно, что оказаться в переходном состоянии могут только молекулы, получившие в результате теплового движения дополнительную энергию, большую или равную E_a . Переходное состояние существует весьма непродолжительное время (порядка $10^{-13} - 10^{-12}\text{ c}$), после чего распадается, образуя продукты реакции.

Разность энергий продуктов E_2 и исходных веществ E_1 приблизительно равна энтальпии реакции $\Delta_r H$. Как видно из рис. 3.6, высота активационного

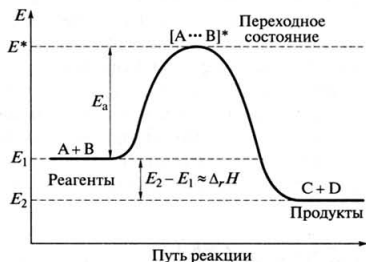


Рис. 3.6. Энергетический профиль элементарной химической реакции $A + B = C + D$

барьера E_a никак не связана с энтальпией реакции, которая по закону Гесса определяется только энтальпиями конечного и начального состояний системы и не зависит от пути превращения исходных веществ в продукты, т.е. от механизма реакции.

Из приведенных рассуждений следует, что, строго говоря, понятие «энергия активации» имеет физический смысл только в случае элементарных реакций, тогда как у сложных реакций каждая из элементарных стадий имеет свой активационный барьер.

Однако зачастую уравнение Аррениуса хорошо описывает экспериментальные кинетические данные даже для очень сложных реакций. В таком случае эмпирически найденное значение E_a , определяющее температурную зависимость скорости реакции в целом, называют *кажущейся энергией активации*. Если сложная реакция имеет лимитирующую стадию, то кажущаяся энергия активации обычно близка к энергии активации этой стадии.

3.5. Экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции

Кинетические параметры химической реакции определяют по экспериментально полученным зависимостям скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и температуры. Так, из зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ находят порядок реакции по каждому из реагентов и константу скорости реакции при данной температуре, а из зависимости скорости реакции от температуры — энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Существует несколько способов экспериментального определения порядка реакции. Рассмотрим один из них — *метод изолирования Оствальда* на примере необратимой сложной реакции с участием трех исходных веществ



Кинетическое уравнение реакции (3.6) имеет вид

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma, \quad (3.7)$$

где α , β , γ — порядок реакции по исходному веществу A, B, C соответственно.

Очевидно, что для определения порядков реакции необходимо изучить зависимость скорости реакции (3.6) от концентрации каждого из реагентов по отдельности. Для этого проводят несколько опытов с различной концентрацией одного и того же реагента. Все остальные реагенты берут в большом избытке, в этом случае их расходом в ходе реакции можно пренебречь и считать их концентрации постоянными. Например, чтобы определить порядок реакции α , измеряют скорость реакции в зависимости от концентрации реагента A, а реагенты B и C берут в большом избытке. Тогда уравнение (3.7) можно записать в виде

$$r = k' C_A^\alpha, \quad (3.8)$$

где $k' = k C_B^\beta C_C^\gamma$; в данной серии опытов k' — постоянная величина.

В принципе, для определения порядка реакции α достаточно измерить два значения скорости реакции при двух разных концентрациях C_1 и C_2 вещества А:

$$\alpha = \frac{\ln r_2 - \ln r_1}{\ln C_2 - \ln C_1}.$$

Однако для повышения точности желательно использовать результаты большого числа опытов, что позволит уменьшить влияние погрешности каждого отдельного измерения на результат. В этом случае порядок реакции можно определить графическим методом, поскольку логарифмирование выражения (3.8) дает уравнение прямой в координатах $\ln r - \ln C_A$:

$$\ln r = \ln k' + \alpha \ln C_A.$$

Угловой коэффициент этой прямой равен α — порядку реакции по компоненту А. На рис. 3.7, а порядок реакции α — это тангенс угла наклона прямой к оси $\ln C_A$, $\ln k'$ — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

Аналогичным образом в условиях большого избытка веществ А и С и при различных начальных концентрациях вещества В определяют значение β и константу $k'' = k C_A^\alpha C_C^\gamma$ (рис. 3.7, б), а при избытке веществ А и В и переменной концентрации вещества С — значения γ и k''' (рис. 3.7, в).

Константа скорости химической реакции (3.6) при температуре эксперимента может быть рассчитана из значений констант скорости k' , k'' , k''' или непосредственно из результатов опыта с известными концентрациями всех трех компонентов.

Чтобы определить предэкспоненциальный множитель A и энергию активации E_a химической реакции, необходимо экспериментально изучить зависимость константы скорости реакции от температуры. Если найдены константы скорости реакции при двух значениях температуры, энергию активации можно рассчитать по формуле (3.9), которую легко вывести из уравнения Аррениуса (3.5):

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (3.9)$$

Вместо констант скоростей при двух значениях температуры в уравнение (3.9) можно подставлять соответствующие им значения скоростей при условии, что эти скорости измерены при одинаковых концентрациях реагентов.

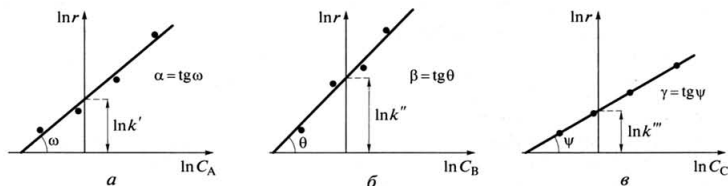


Рис. 3.7. Определение порядка реакции по веществу А (а), по веществу В (б), по веществу С (в)

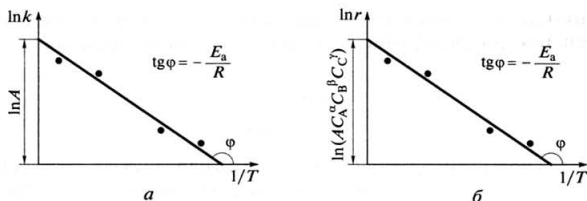


Рис. 3.8. Определение энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A химической реакции графическим методом:

a — по значениям константы скорости реакции; b — по значениям скорости реакции

Кроме того, можно воспользоваться графическим анализом данных, так как зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ представляет собой прямую линию:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Угловым коэффициентом этой прямой равен $-E_a/R$; отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение $\ln A$ (рис. 3.8, a).

При экспериментальном определении энергии активации по оси ординат вместо логарифма константы скорости реакции чаще откладывают логарифм скорости реакции, так как в эксперименте реально измеряют именно скорость реакции. Нетрудно заметить, что если проводить эксперимент так, чтобы начальные концентрации реагентов всегда были одинаковыми и изменять только температуру, угловым коэффициентом графика зависимости скорости от $1/T$ также равен $-E_a/R$. В этом случае отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln(AC_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma)$ и предэкспоненциальный множитель A может быть рассчитан, если известны концентрации всех реагирующих веществ и все порядки реакции (рис. 3.8, b).

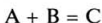
3.6. Катализ

Катализ — это явление ускорения химических реакций под действием малых количеств веществ — *катализаторов*¹, которые сами в процессе реакции не расходуются и после ее окончания остаются неизменными². Согласно современным представлениям действие катализатора заключается в том, что он образует промежуточное соединение с реагирующими молекулами, которое затем распадается с образованием продуктов реакции и катализатора.

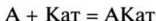
¹ Термин «катализатор» ввел шведский химик Й. Берцелиус. Как считал Й. Берцелиус, катализаторы обладают особой способностью ослаблять связи между атомами в молекулах, участвующих в реакции, облегчая таким образом их взаимодействие.

² Неизменность катализатора в процессе его эксплуатации касается только химического состава. Физическое состояние катализатора изменяется, часть его уносится с продуктами реакции, он загрязняется и теряет при этом свою эффективность.

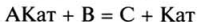
Тем самым реакция направляется по более выгодному пути с меньшей энергией активации. Например, элементарная реакция:



без катализатора протекает с энергией активации E_a . При введении в систему катализатора Кат реакция разбивается на две стадии: образование промежуточного соединения вещества А с катализатором:



и взаимодействие этого промежуточного соединения АКат с веществом В, в результате которого образуются продукт С и катализатор:



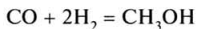
Высвободившийся катализатор вновь связывается с веществом А, и весь цикл повторяется.

Схематически соотношения между энергиями активации реакции в присутствии катализатора E_{a2} и в его отсутствие E_{a1} представлены на рис. 3.9. В процессе каталитической реакции образуются два переходных состояния $[A \cdots \text{Кат}]$ и $[A \cdots \text{Кат} \cdots B]$ с существенно меньшими энергетическими затратами, чем при образовании переходного состояния $[A \cdots B]$ в отсутствие катализатора, поэтому катализируемая реакция идет при той же температуре с гораздо большей скоростью. В данном примере энергия переходного состояния $[A \cdots \text{Кат} \cdots B]$ больше энергии переходного состояния $[A \cdots \text{Кат}]$, и именно она определяет энергию активации (E_{a2}) и скорость каталитической реакции в целом. Очевидно, что при изменении механизма реакции под действием катализатора изменяется также значение предэкспоненты A в уравнении Аррениуса. В некоторых случаях именно увеличение предэкспоненциального множителя является главной причиной повышения скорости реакции.

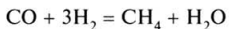
Катализатор может не только ускорять реакцию, но и направлять ее по пути, наиболее благоприятному для образования определенного продукта. Например, при взаимодействии оксида углерода(II) СО и водорода H_2 в присутствии медно-цинкового катализатора практически единственным продуктом реакции является метанол:



Рис. 3.9. Энергетический профиль реакции, протекающей в отсутствие (1) и в присутствии (2) катализатора

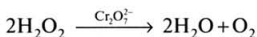


тогда как на никелевом катализаторе образуются метан и вода:



Катализатор и участники химической реакции могут находиться в одной фазе — такой катализ называют *гомогенным*. В роли гомогенных катализаторов могут выступать кислоты, основания и растворимые соли металлов. Если же катализатор и участники реакции находятся в разных фазах и разделены поверхностью раздела, то катализ называют *гетерогенным*. В гетерогенном катализе катализатор чаще всего — твердое вещество (например, металлы и их оксиды), а реагенты — газы или жидкости.

Примером гомогенного катализа является ускорение реакции разложения пероксида водорода в водном растворе в присутствии дихромат-ионов:

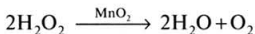


Реакция проходит через образование промежуточного соединения, о чем свидетельствует изменение характерного для ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжевого цвета реакционной смеси на темно-синюю окраску пероксидного комплекса хрома. По окончании реакции раствор вновь окрашивается в оранжевый цвет, так как промежуточный комплекс распадается и снова образуются дихромат-ионы.

При гомогенном процессе концентрация катализатора очень часто входит в кинетическое уравнение реакции. Так, скорость катализируемой дихромат-ионами реакции распада пероксида водорода в разбавленном растворе описывается кинетическим уравнением

$$r = kC_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

При гетерогенном катализе на скорость реакции влияют состояние поверхности катализатора, процессы диффузии реагентов к поверхности катализатора, обратная диффузия продуктов, т.е. все факторы, которые необходимо учитывать при описании скорости гетерогенной химической реакции. Примером гетерогенного катализа может служить реакция разложения пероксида водорода в присутствии кристаллического диоксида марганца MnO_2 :



Поскольку при гетерогенном катализе реакция протекает на границе раздела, поверхность катализатора стремится увеличить путем создания пористых структур или используя его в виде мелкого порошка.

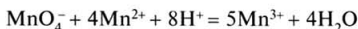
В настоящее время теория катализа еще не позволяет предсказывать, какое вещество будет наилучшим катализатором для данной реакции. Однако известно, какие типы катализаторов обычно подходят определенному классу реакций. Например, катализаторами реакций присоединения и отщепления водорода (реакций гидрирования и дегидрирования) в основном являются металлы (Pt, Pd, Ni), которые в твердом состоянии способны хорошо растворять водород; реакции присоединения и отщепления воды (реакции гидратации и дегидратации) катализируются высокопористыми оксидами металлов

и неметаллов (Al_2O_3 , SiO_2), способными временно присоединять к своей поверхности ионы H^+ и OH^- ; реакции окисления с участием кислорода ускоряются в присутствии оксидов таких металлов, как ванадий и марганец, которые могут изменять свою степень окисления.

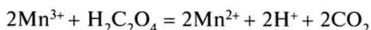
Химическую реакцию называют *автокаталитической*, если ее продукт (или продукты) служит ее же катализатором. Примером автокаталитической реакции, механизм которой достаточно хорошо изучен, является процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в присутствии серной кислоты:



Сначала реакция идет очень медленно. Однако после того как в реакционной смеси появляются ионы Mn^{2+} , являющиеся продуктами этой реакции, механизм реакции изменяется. Ионы MnO_4^- окисляют ионы Mn^{2+} до Mn^{3+} :



после чего ионы Mn^{3+} быстро взаимодействуют с щавелевой кислотой:



По мере накопления ионов Mn^{2+} в реакционной смеси скорость реакции (3.10) резко возрастает.

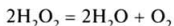
Практически все химические процессы, протекающие в живых организмах, ускоряются биокатализаторами — *ферментами*. Большинство известных ферментов имеет белковую природу¹.

Реакция, катализируемая ферментом, протекает не на любом участке белковой молекулы, а только в так называемом *активном центре*, состоящем из нескольких аминокислотных остатков. Эти остатки могут находиться в разных частях белковой цепи, но благодаря тому что белковая молекула определенным образом свернута в пространстве, они оказываются рядом друг с другом. Помимо аминокислотных остатков активный центр может содержать также ионы металла, органические или комплексные молекулы. Например, в состав активного центра фермента карбоангидразы (рис. 3.10), катализирующего реакцию



входит ион Zn^{2+} . На рисунке он изображен в виде шара. Сама белковая цепь представлена в виде нити, аминокислотные остатки активного центра показаны утолщениями.

Другой пример — в состав активного центра фермента каталазы, ускоряющего реакцию разложения пероксида водорода:



входит молекула гема — комплексного соединения иона Fe^{2+} , имеющего состав $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$.

Каталитическая активность ферментов гораздо выше, чем обычных катализаторов. Например, энергия активации реакции разложения пероксида во-

¹ Ферментативной активностью обладают также некоторые рибонуклеиновые кислоты.



Рис. 3.10. Схема строения карбоангидразы человека

дорода в отсутствие катализатора равна 71 кДж/моль, при катализе дихромат-ионами — 55 кДж/моль, а в присутствии фермента каталазы энергия активации снижается до 8 кДж/моль, в то время как скорость реакции увеличивается в 10^{15} (!) раз. Одна молекула каталазы может разложить до 10 миллионов молекул H_2O_2 за 1 с. Высокая скорость ферментативных реакций обусловлена не только по-

нижением энергии активации, но и благоприятной ориентацией молекул реагирующих веществ в активных центрах ферментов, что приводит к увеличению роли стерического фактора и к росту предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса.

Ферменты высоко специфичны, т. е. каждый из них ускоряет только определенную реакцию. Специфичность ферментов связана с тем, что реагирующая молекула может взаимодействовать с активным центром фермента только в том случае, если ее форма точно соответствует форме активного центра. Этот принцип геометрического соответствия схематически показан на рис. 3.11. Молекула реагента 1 входит в активный центр фермента, а молекула реагента 2 — нет.

При небольших, на первый взгляд, изменениях структуры белковой молекулы под действием температуры, а также в присутствии ионов H^+ и OH^- , способных взаимодействовать с боковыми группами белковой цепи, строение активного центра фермента изменяется, в результате чего фермент утрачивает каталитическую активность. Поэтому для каждого фермента существуют оптимальные значения температуры и концентрации ионов H^+ . Даже при небольшом отклонении от этих условий каталитическая активность фермента резко уменьшается.

Вещества, понижающие скорость химической реакции, называют *ингибиторами*. Ингибирование реакции не связано с повышением ее энергии активации. Роль ингибитора обычно сводится к разрушению или химическому связыванию активных частиц, являющихся промежуточными веществами в

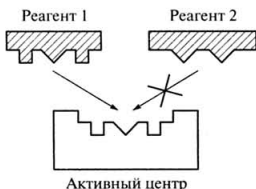
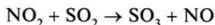
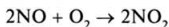


Рис. 3.11. Иллюстрация принципа геометрического соответствия активного центра фермента и молекулы реагента

реакции, например свободных радикалов. В гетерогенных процессах ингибиторы обычно адсорбируются на активных участках поверхности, таких как дефекты кристаллической решетки, без участия которых реакция не может происходить.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каких единицах выражают: а) скорость гомогенной химической реакции; б) скорость гетерогенной химической реакции?
2. Дайте определение понятия «порядок реакции».
3. Влияет ли на скорость реакции и константу скорости реакции: а) изменение начальной концентрации реагентов; б) изменение температуры; в) освещение; г) изменение объема реакционной смеси; д) замена растворителя?
4. Каков физический смысл множителя $e^{-E_a/(RT)}$ в уравнении Аррениуса?
5. Предположим, что энергия активации одной реакции равна 50 кДж/моль, другой 75 кДж/моль. Скорость какой из реакций изменится сильнее при нагревании реакционной смеси от 25 до 40 °С?
6. Реакция $\text{SO}_2(\text{г.}) + 1/2\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{г.})$ ускоряется в присутствии оксида азота(II) NO согласно следующему механизму:



Укажите исходные вещества, катализатор, промежуточные вещества.

7. Могут ли катализаторы влиять на состав продуктов реакции?

4.1. Состояние химического равновесия

Многие химические реакции протекают не до конца, т.е. не до полного исчезновения исходных веществ, а до состояния, не изменяющегося во времени, в котором реакционная смесь содержит как исходные вещества, так и продукты реакции. Такое состояние называют *химическим равновесием*. Понятие равновесия пришло в химию из механики¹, где оно рассматривалось как результат равенства движущих сил прямого и обратного действия. Однако химическое равновесие принципиально отличается от механического. При достижении химического равновесия процессы в системе не прекращаются, поэтому химическое равновесие считают *динамическим*. Динамическими являются также равновесия между кристаллическим веществом и его расплавом, между жидкостью и ее паром, между насыщенным раствором и избытком растворяемого вещества и многие другие.

Когда в системе устанавливается химическое равновесие, концентрации веществ перестают изменяться. Однако не всякое состояние, постоянное во времени, считается равновесным. Для того чтобы система, не меняющаяся во времени, действительно находилась в состоянии химического равновесия, необходимо выполнение еще ряда условий.

1. В системе должны протекать, причем с достаточно большой скоростью, как прямой, так и обратный процессы, т.е. неизменность состояния системы во времени должна быть результатом равенства скоростей прямого и обратного процессов, а не их отсутствия. Например, процессы диссоциации и нейтрализации в водных растворах протекают чрезвычайно быстро. Их скорость намного превышает скорость, с которой можно смешать два раствора. Поэтому концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах всегда являются равновесными. Однако нельзя назвать равновесной систему, которая содержит, например, произвольные количества водорода, кислорода и воды. Хотя в отсутствие катализатора при комнатной температуре система не изменяет своего состава сколь угодно долго, химическая реакция между ее компонентами отсутствует.
2. Система должна быть закрытой или изолированной, т.е. вещество не должно уходить из системы во внешнюю среду или поступать из внешней среды в систему.
3. Измененность состояния равновесия во времени должна поддерживаться без какого-либо внешнего воздействия на систему. Состояние, остающееся неизменным благодаря постоянному внешнему воздействию, нельзя считать равновесным. Так, в кварцевом сосуде с кислородом, об-

¹ Одна из первых книг, посвященных химическому равновесию, называлась «Опыт химической статики» (К.Л. Бертолле, 1803 г.). Напомним, что статика — один из разделов механики.

лучаемом ультрафиолетовым излучением, устанавливается постоянная и довольно высокая концентрация озона. Однако через некоторое время после прекращения облучения она снова падает практически до нуля.

4. Состояние системы должно быть одинаковым при подходе к нему как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов. Это — главный экспериментальный критерий, выполнение которого позволяет утверждать, что не меняющееся во времени состояние системы действительно является равновесным. Например, реакция между газообразными водородом H_2 и иодом I_2 при температуре $448^\circ C$ «останавливается», когда в реагирующей смеси содержится 78,6 % иодоводорода HI и по 10,7 % непрореагировавших H_2 и I_2 . Именно этот состав соответствует равновесному состоянию системы независимо от того, приходит к нему система от эквимольных количеств водорода и иода или от иодоводорода.
5. При изменении условий (температуры, давления, концентраций участников) состояние равновесия изменяется, причем при постепенном изменении условий состояние системы также изменяется постепенно, без резких скачков. Такое изменение называют *смещением равновесия*. Равновесная смесь водорода, иода и иодоводорода при температуре $448^\circ C$ содержит, как указано выше, примерно 79 % иодоводорода. При повышении температуры до $508^\circ C$ содержание иодоводорода в новой равновесной смеси становится равным 76 %, т. е. равновесие смещается в сторону исходных веществ (иода и водорода). В противоположность этому нагревание смеси водорода и кислорода, не находящейся в химическом равновесии, сначала совершенно не влияет на ее состав. Когда же при некоторой температуре реакция начинается, она сразу идет практически до конца.

В открытых системах часто встречаются состояния, не изменяющиеся во времени, но не являющиеся равновесиями. Такие состояния называют *стационарными*. Примером системы, находящейся в неравновесном стационарном состоянии, является пламя газовой горелки. В нем устанавливаются постоянные концентрации бытового газа, кислорода и продуктов сгорания, но оно существует только до тех пор, пока не прекратится подача газа.

Время, за которое устанавливается равновесие, зависит от скорости протекающих в системе процессов (а значит, от наличия катализатора или ингибитора) и для различных систем может сильно различаться. Например, сгорание топлива в ракетном двигателе протекает за сотые доли секунды, однако за это время равновесие между топливом, кислородом и продуктами сгорания успевает установиться. Очень быстро, за малые доли секунды, устанавливаются равновесия во многих (хотя далеко не во всех) ионных реакциях в водных растворах; особенно велика, как уже указывалось, скорость реакции нейтрализации. Практически в равновесии находятся также расплавленная магма и кристаллизующиеся из нее горные породы, поскольку процессы кристаллизации идут в течение тысяч и десятков тысяч лет. С другой стороны, при исследовании железных метеоритов выяснилось, что хотя тела, из которых они образовались, «выдерживались» при температуре $\sim 200^\circ C$ в течение



Рис. 4.1. Равновесные процессы в колбе с бензином

сотен миллионов лет, равновесное распределение атомов железа и никеля в них так и не успело установиться.

Если в системе могут параллельно протекать несколько процессов, то возможна ситуация, когда равновесие по одним процессам устанавливается, а по другим — нет. В качестве примера рассмотрим колбу, заполненную на воздухе бензином примерно на половину объема, плотно закупоренную и выдержанную при комнатной температуре в течение длительного времени (рис. 4.1). Это — закрытая система, в которой устанавливается равновесие между двумя процессами — испарением и конденсацией паров бензина. В то же время химическое взаимодействие между имеющимися в колбе парами бензина и кислородом воздуха не происходит, а, следовательно, химическое равновесие между бензином, кислородом и продуктами окисления бензина отсутствует.

4.2. Химическое равновесие с точки зрения термодинамики

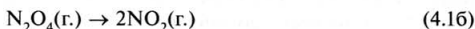
Определим термодинамические условия химического равновесия на примере обратимой реакции, протекающей в закрытой системе:



Эту реакцию, как и любой обратимый процесс, можно представить как совокупность двух одновременно протекающих реакций — прямой



и обратной



Энергия Гиббса прямой реакции (4.1a) равна разности энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r G_{\text{пр}} = \Delta_f G(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\Delta_f G(\text{NO}_2). \quad (4.2)$$

Для обратной реакции (4.1б) величина $\Delta_r G_{\text{обр}}$ в каждый момент реакции имеет такое же абсолютное значение, что и $\Delta_r G_{\text{пр}}$, но противоположный знак.

По ходу прямой и обратной реакций количество оксидов N_2O_4 и NO_2 изменяется, поэтому состояния этих веществ в процессе реакции не являются стандартными. Следовательно, не равны стандартным значениям и их энергии Гиббса образования, входящие в выражение (4.2). Эти величины необходимо рассчитывать по формуле (2.10), учитывающей поправку на отличие фактического состояния вещества от стандартного:

$$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln a,$$

где a — термодинамическая активность данного вещества.

В нашем примере оба участвующих в реакции вещества NO_2 и N_2O_4 являются газами, поэтому активность каждого из них можно считать равной его парциальному давлению. Следовательно, энергии Гиббса образования участников реакции равны

$$\Delta_f G(N_2O_4) = \Delta_f G^\circ(N_2O_4) + RT \ln p(N_2O_4),$$

$$\Delta_f G(NO_2) = \Delta_f G^\circ(NO_2) + RT \ln p(NO_2).$$

Подставляя эти выражения в формулу (4.2), для реакции (4.1a) получим

$$\Delta_r G_{np} = [\Delta_f G^\circ(N_2O_4) + RT \ln p(N_2O_4)] - 2[\Delta_f G^\circ(NO_2) + RT \ln p(NO_2)].$$

Отдельно сгруппируем стандартные энергии Гиббса образования участников реакции и члены, зависящие от их парциальных давлений:

$$\Delta_r G_{np} = [\Delta_f G^\circ(N_2O_4) - 2\Delta_f G^\circ(NO_2)] + RT [\ln p(N_2O_4) - 2 \ln p(NO_2)].$$

Первое слагаемое в квадратных скобках представляет собой стандартную энергию Гиббса реакции (4.1a) $\Delta_r G_{np}^\circ$. Тогда, воспользовавшись известными из математики свойствами логарифмической функции¹, для прямой реакции окончательно получим

$$\Delta_r G_{np} = \Delta_r G_{np}^\circ + RT \ln \frac{p(N_2O_4)}{p^2(NO_2)}, \quad (4.3a)$$

для обратной реакции

$$\Delta_r G_{обп} = \Delta_r G_{обп}^\circ + RT \ln \frac{p^2(NO_2)}{p(N_2O_4)}. \quad (4.36)$$

Теперь определим, каким будет знак энергии Гиббса реакции (4.1a) $\Delta_r G_{np}$ при различных соотношениях парциальных давлений ее участников. Если общее давление газовой смеси равно p , то очевидно, что парциальные давления оксидов N_2O_4 и NO_2 могут принимать значения от 0 до p .

Если в начальный момент времени в системе имеется только оксид NO_2 , а оксид N_2O_4 отсутствует, то $p(N_2O_4) = 0$, $p(NO_2) = p$. В этом случае получим

¹ $\ln a - \ln b = \ln(a/b)$; $b \ln a = \ln a^b$.

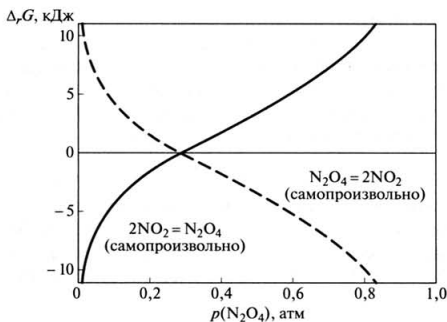


Рис. 4.2. Энергия Гиббса прямой реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (сплошная линия) и обратной реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (пунктирная линия)

$\ln[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^2(\text{NO}_2)] = -\infty$. Соответственно, и энергия Гиббса прямой реакции (4.1а) тоже равна $-\infty$, каким бы ни было значение $\Delta_r G^\circ$. Отрицательное значение энергии Гиббса означает, что в отсутствие в системе оксида N_2O_4 процесс димеризации NO_2 является самопроизвольным.

Если же, напротив, в начальный момент времени в системе присутствует только оксид N_2O_4 , т.е. $p(\text{NO}_2) = 0$, то $\ln[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^2(\text{NO}_2)] = +\infty$. А значит, и энергия Гиббса прямой реакции равна $+\infty$. Тогда самопроизвольной становится обратная реакция — распад оксида N_2O_4 (4.1б), энергия Гиббса которой равна $-\infty$.

На рис. 4.2 представлены рассчитанные по формулам (4.3а) и (4.3б) кривые зависимостей энергий Гиббса прямой (4.1а) и обратной (4.1б) реакций от парциального давления $p(\text{N}_2\text{O}_4)$ при температуре $T = 333$ К (60°C) и общем давлении $p = 1$ атм. При $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,29$ атм обе кривые пересекают линию, соответствующую $\Delta_r G = 0$. При $p(\text{N}_2\text{O}_4) < 0,29$ атм прямая реакция является термодинамически самопроизвольной ($\Delta_r G_{\text{пр}} < 0$). При $p(\text{N}_2\text{O}_4) > 0,29$ атм прямая реакция становится несамопроизвольной, и самопроизвольной является обратная реакция. При $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,29$ атм (соответственно, $p(\text{NO}_2) = 0,71$ атм) для прямой и обратной реакций $\Delta_r G = 0$. Это означает, что прямой и обратный процессы полностью уравнивают друг друга и реагирующая смесь находится в равновесном состоянии.

Таким образом, состояние системы становится равновесным по отношению к некоторому процессу, когда энергия Гиббса ΔG (но не ΔG° !) этого процесса равна нулю; это и есть *термодинамическое условие химического равновесия*.

Из условия $\Delta_r G = 0$ и выражения (4.3а) следует, что в состоянии равновесия

$$\Delta_r G_{\text{пр}}^\circ + RT \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = 0$$

или

$$\Delta_r G_{\text{нр}}^{\circ} = -RT \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}.$$

Поскольку для рассматриваемой реакции значение $\Delta_r G_{\text{нр}}^{\circ}$ при данной температуре является постоянным, выражение, стоящее под знаком логарифма, также должно быть постоянной величиной. Эту величину называют *константой равновесия реакции* K . Для реакции димеризации диоксида азота (4.1) она равна

$$K = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} = e^{-\Delta_r G^{\circ}/(RT)}.$$

Константа равновесия является количественной характеристикой химического равновесия.

Для химической реакции



энергия Гиббса равна разности энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r G = c\Delta_f G(C) + d\Delta_f G(D) - a\Delta_f G(A) - b\Delta_f G(B).$$

Константа равновесия реакции (4.4) имеет вид

$$K = \frac{a(C)^c a(D)^d}{a(A)^a a(B)^b}. \quad (4.5)$$

Следовательно, если в системе, в которой протекает химическая реакция, достигнуто состояние равновесия, то оно характеризуется константой равновесия K .

Константа равновесия равна отношению произведения активностей продуктов реакции, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, к произведению активностей исходных веществ, также возведенных в степени стехиометрических коэффициентов.

Константа равновесия реакции зависит только от стандартной энергии Гиббса реакции и температуры и может быть рассчитана по уравнению

$$K = e^{-\Delta_r G^{\circ}/(RT)}.$$

Поскольку значение K получают путем вычисления математической функции (экспоненты), константа равновесия — безразмерная величина¹.

¹ Такой же вывод следует из того, что активности компонентов, входящие в уравнение (4.5), являются безразмерными величинами.

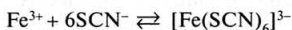
В выражение для константы равновесия (4.5) входят активности участников реакции. При этом, как отмечалось в подразд. 2.10, в приближенных расчетах активности веществ, находящихся в газовой фазе, можно считать численно равными парциальным давлениям, выраженным в атмосферах. В растворах не очень высокой концентрации активность растворенных веществ численно близка к их молярной концентрации, а активность растворителя можно считать равной единице. Наконец, вступающие в реакцию или образующиеся в ней чистые жидкости и твердые вещества всегда имеют активность, равную единице, поэтому в выражение для константы равновесия их не включают.

В некоторых случаях рассмотренные допущения и приближения оказываются некорректными. Так, в концентрированных (1 — 3 М и более) растворах активности ионов и в меньшей степени молекул значительно отличаются от концентраций. Активность воды не равна единице, если реакции с участием воды идут в смешанных растворителях, например в смесях воды со спиртом или ацетоном. Активности твердых веществ не равны единице, если эти вещества входят в состав твердых растворов. Активности газов, находящихся под давлением порядка сотен атмосфер, значительно отличаются от парциальных давлений. Однако в большинстве ситуаций все перечисленные выше приближения все же допустимы, так как связанные с ними погрешности не превосходят погрешностей значений самих констант, которые редко бывают меньше 20 — 30 %.

Кроме того, в выражение для константы равновесия должны входить активности именно тех частиц (молекул и ионов), которые действительно участвуют в реакции. Например, уравнение реакции роданида аммония и хлорида железа(III) можно формально записать в «молекулярном» виде



Однако подставлять в выражение константы равновесия концентрации молекул солей было бы ошибкой, поскольку в таких растворах молекул нет, а в реакции в действительности участвуют ионы. Поэтому записать уравнение реакции и соответствующую ему константу равновесия нужно следующим образом:



$$K = \frac{a([\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-})}{a(\text{Fe}^{3+})a(\text{SCN}^-)^6}.$$

Поскольку, как говорилось выше, на практике активности молекул или ионов в растворе можно считать численно равными их молярным концентрациям, полученное выражение можно записать в виде

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^6}.$$

Входящие в такое выражение формулы ионов (в других случаях это могут быть и молекулы) в квадратных скобках обозначают их концентрации, установившиеся при достижении равновесия (*равновесные концентрации*).

Приведем еще несколько примеров выражений для констант равновесия. Для реакции термического разложения карбоната кальция



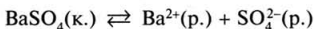
константа равновесия в общем виде может быть записана так

$$K = \frac{a(\text{CaO})a(\text{CO}_2)}{a(\text{CaCO}_3)}.$$

Поскольку соединения CaCO_3 и CaO участвуют в реакции как индивидуальные вещества, их активности равны единице. Активность газообразного оксида углерода(IV) можно приравнять его парциальному давлению. В результате выражение для константы равновесия принимает простой вид

$$K = p(\text{CO}_2).$$

Уравнение и выражение для константы равновесия реакции растворения в воде сульфата бария BaSO_4 записывают следующим образом:



$$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}],$$

так как активность кристаллического сульфата бария равна единице.

В качестве еще одного примера рассмотрим реакцию растворенного диоксида серы с водой (последняя играет также роль растворителя):



Полное выражение для константы равновесия содержит активности всех участников:

$$K = \frac{a(\text{HSO}_3^-)a(\text{H}^+)}{a(\text{SO}_2)a(\text{H}_2\text{O})}.$$

Приближенно его можно записать в следующем виде:

$$K = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]}.$$

Подчеркнем, что активность диоксида серы в данном примере заменена на концентрацию, а не на парциальное давление SO_2 , потому что диоксид серы вступает в реакцию в растворенном виде. Поэтому при расчете константы равновесия данной реакции по стандартным энергиям Гиббса образования участников реакции значение $\Delta_f G^\circ(\text{SO}_2)$ необходимо брать не для чистого вещества (газа), а для 1 М водного раствора, который и является стандартным состоянием растворенного диоксида серы.

Если бы нас интересовало равновесие между газообразным диоксидом серы и ионами H^+ и HSO_3^- в растворе, то процесс и его константа равновесия были бы записаны так



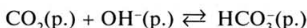
$$K = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{p(\text{SO}_2)}.$$

В этом случае для расчета константы равновесия нужно было бы использовать значение $\Delta_f G^\circ$ газообразного диоксида серы.

4.3. Химическое равновесие с точки зрения кинетики

В начальный момент протекания обратимой химической реакции скорость прямой реакции имеет ненулевое значение, зависящее от исходных концентраций реагентов и константы скорости прямой реакции. Скорость же обратной реакции равна нулю, поскольку являющиеся для нее исходными веществами продукты прямой реакции в системе пока отсутствуют. В ходе процесса скорость прямой реакции постепенно убывает из-за расходования исходных веществ, в то время как скорость обратной возрастает благодаря накоплению продуктов. Когда эти скорости становятся равными, концентрации участников перестают меняться, т.е. в системе устанавливается равновесие. Таким образом, *кинетическим условием химического равновесия* является равенство скоростей прямой и обратной реакций.

Рассмотрим обратимую реакцию, протекающую в водном растворе:



Эта реакция играет важную роль в процессе выделения и поглощения углекислого газа живыми организмами. Известно, что как в прямом, так и в обратном направлении эта реакция идет в одну стадию, т.е. является элементарной, поэтому порядок реакции по каждому из компонентов совпадает с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении. Следовательно, кинетические уравнения прямой и обратной реакций имеют вид

$$r_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C(\text{CO}_2) C(\text{OH}^-),$$

$$r_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C(\text{HCO}_3^-).$$

Равенство скоростей прямой и обратной реакций достигается при определенных (равновесных¹) концентрациях участников реакции:

$$r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}},$$

$$k_{\text{пр}} [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] = k_{\text{обр}} [\text{HCO}_3^-].$$

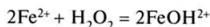
¹ Напомним, что равновесные концентрации веществ обозначают следующим образом: в квадратных скобках приводят формулу соответствующего вещества.

Это равенство можно записать в виде

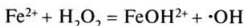
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K.$$

Поскольку константы скорости прямой и обратной реакций при заданной температуре имеют определенные значения, их отношение постоянно. Поэтому и отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов является постоянной для данной температуры величиной, т. е. *константой равновесия* реакции.

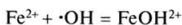
На первый взгляд может показаться, что для сложных реакций, порядок которых не равен сумме стехиометрических коэффициентов, концентрацию участника в константе равновесия следовало бы возводить в степень, равную порядку реакции по данному веществу в кинетическом уравнении, а не стехиометрическому коэффициенту. В действительности это не так. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим сложную реакцию



Ее механизм определен экспериментально. Он включает две стадии. Сначала ион Fe^{2+} взаимодействует с молекулой пероксида водорода с образованием иона FeOH^{2+} и гидроксил-радикала $\cdot\text{OH}$:



Затем этот радикал реагирует с другим ионом железа:



Запишем кинетические уравнения этих стадий¹:

$$r_1 = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2],$$

$$r_{-1} = k_{-1}[\text{FeOH}^{2+}][\cdot\text{OH}],$$

$$r_2 = k_2[\text{Fe}^{2+}][\cdot\text{OH}],$$

$$r_{-2} = k_{-2}[\text{FeOH}^{2+}].$$

Константа скорости прямой реакции для первой стадии $k_1 = 80 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, для второй $k_2 = 3,2 \cdot 10^8 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Поэтому первая стадия является лимитирующей (см. подразд. 3.3), и в полученном опытным путем кинетическом уравнении суммарной реакции показатели степеней не равны стехиометрическим коэффициентам:

$$r = k_1 C(\text{Fe}^{2+}) C(\text{H}_2\text{O}_2).$$

¹ При рассмотрении обратимых реакций будем обозначать прямые реакции положительными номерами: 1, 2, ..., а соответствующие им обратные реакции — отрицательными -1, -2, ... Соответственно константу скорости первой прямой реакции будем обозначать k_1 , а константу скорости обратной ей реакции — k_{-1} и т. д.

При равновесии, однако, скорость прямой реакции должна быть равна скорости обратной реакции для каждой из стадий. Иначе говоря, при равновесных концентрациях участников должны выполняться условия:

$$k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] = k_{-1}[\text{FeOH}^{2+}][\cdot\text{OH}],$$

$$k_2[\text{Fe}^{2+}][\cdot\text{OH}] = k_{-2}[\text{FeOH}^{2+}],$$

отсюда

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\cdot\text{OH}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]},$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\cdot\text{OH}]}.$$

При умножении K_1 на K_2 концентрация промежуточных частиц $\cdot\text{OH}$ сокращается, и окончательно получаем константу равновесия суммарной реакции

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

Концентрация промежуточного вещества в полученном выражении отсутствует, а концентрации исходных веществ и продуктов входят в него в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам суммарной реакции. Этот результат является общим для всех сложных реакций. При учете всех стадий многостадийного процесса его равновесие описывается константой, в которую концентрации исходных веществ и продуктов реакции входят в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, сколь бы сложен ни был механизм реакции и как бы сильно ни отличались экспериментально определенные порядки по компонентам в кинетическом уравнении суммарной реакции от стехиометрических коэффициентов.

4.4. Константа равновесия и направление реакции

Из рассмотрения химического равновесия с термодинамической и кинетической точек зрения следует, что его количественной характеристикой является константа равновесия. При этом оба подхода, как и должно быть, дают для константы равновесия одинаковые математические выражения.

Для элементарной реакции константу равновесия можно вычислить как по термодинамическим (стандартным энергиям Гиббса образования участников), так и по кинетическим (константам скоростей прямой и обратной реакций) характеристикам процесса:

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / (RT)}, \quad (4.6)$$

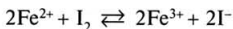
$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}, \quad (4.7)$$

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = e^{-\Delta_r G^\circ / (RT)}$$

Если константа равновесия реакции существенно больше единицы, в равновесной смеси содержится намного больше продуктов реакции, чем исходных веществ. В таких случаях говорят, что равновесие смещено вправо. Напротив, при константе равновесия, значительно меньшей единицы, в состав равновесной смеси входят преимущественно исходные вещества. При этом равновесие смещено влево. Когда значение K близко к единице, в равновесной смеси содержатся сопоставимые количества всех участников реакции — как исходных веществ, так и продуктов. Например, константа равновесия рассмотренной в подразд. 4.2 реакции димеризации оксида азота(IV) при температуре 60 °C равна 0,58 и соответствует равновесным парциальным давлениям $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,29$ атм, $p(\text{NO}_2) = 0,71$ атм.

Если константа равновесия очень велика, количество остающихся в равновесной смеси исходных веществ может оказаться настолько незначительным, что их невозможно будет обнаружить с помощью обычных методов анализа. В таких случаях говорят, что соответствующая реакция является практически необратимой. Примером может служить осаждение бромида серебра из растворов его солей с помощью 1 М раствора бромида калия¹, когда остаточная концентрация ионов Ag^+ в растворе составляет около 10^{-13} моль/л. Обнаружить столь малое количество вещества с помощью стандартной качественной реакции на ионы серебра — реакции образования хлорида серебра AgCl при добавлении к раствору соляной кислоты HCl (или растворимых хлоридов) — невозможно. С другой стороны, этот пример показывает условность понятия практически необратимых реакций, поскольку использование более чувствительных методов анализа позволило бы обнаружить присутствие в растворе ионов Ag^+ . Еще одним типичным примером практически необратимой реакции является нейтрализация ионов H^+ ионами OH^- , константа равновесия которой при обычной температуре равна 10^{14} . И в этом случае применение достаточно чувствительных методов исследования позволяет обнаружить в растворе ионы H^+ и OH^- и даже надежно измерить их концентрации, хотя они могут составлять 10^{-14} моль/л и менее.

Про реакции, константы равновесия которых очень малы, говорят что они практически не идут, хотя чувствительные методы все же иногда позволяют обнаружить небольшое количество продуктов в образующейся равновесной смеси. Примером может служить взаимодействие растворов сульфата железа(II) и иода:



Константа равновесия этой реакции при температуре 298 К равна примерно 10^{-8} , т.е. равновесие сильно смещено влево. Тем не менее если к смеси 1 М раствора сульфата железа(II) FeSO_4 и иодной воды (насыщенного раствора

¹ Константа равновесия этой реакции равна примерно 10^{13} .

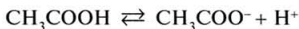
иода) добавить роданид аммония NH_4SCN , появляется слабое красное окрашивание за счет роданидного комплекса железа(III). Это доказывает, что в указанной смеси немного ионов трехвалентного железа все же образуется.

4.5. Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье

Смещение химического равновесия — это изменение относительных количеств (концентраций) исходных веществ и продуктов реакции, происходящее в результате изменения внешних условий (температуры, давления) или количеств веществ, присутствующих в равновесной системе.

Влияние изменения концентраций исходных веществ и продуктов рассмотрим на примере системы, в которой достигла равновесия какая-либо химическая реакция; например, диссоциация уксусной кислоты:



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Если в равновесную смесь ввести некоторое количество одного из продуктов реакции, например ионов H^+ , добавив в нее сильную кислоту, то значение числителя дроби должно увеличиться. В то же время поскольку константа равновесия диссоциации уксусной кислоты — величина постоянная, увеличение числителя должно произойти одновременно с увеличением знаменателя. Это возможно за счет связывания части добавленных ионов H^+ с имеющимися в растворе ацетат-ионами в молекулы CH_3COOH . В результате равновесие реакции диссоциации сместится влево, в сторону образования исходных веществ. Очевидно, что если к раствору добавить ионы CH_3COO^- , т.е. какую-либо растворимую соль уксусной кислоты, то равновесие будет вести себя аналогично, т.е. сместится влево.

Таким образом, при увеличении концентрации любого из веществ, участвующих в реакции, равновесие всегда смещается так, что часть добавленного вещества расходуется, т.е. система как бы ослабляет внешнее воздействие. При этом константа равновесия остается неизменной, поскольку она зависит только от температуры.

Влияние изменения температуры на константу равновесия можно объяснить, воспользовавшись термодинамическими и кинетическими уравнениями.

Термодинамический анализ можно провести с помощью формулы (2.8), позволяющей учесть зависимость энергии Гиббса реакции от температуры:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Подставив это выражение в уравнение (4.6), получим

$$K = e^{-\Delta H^\circ / (RT) + \Delta S^\circ / R} = e^{-\Delta H^\circ / (RT)} e^{\Delta S^\circ / R}$$

Видно, что температурная зависимость константы равновесия определяется знаком энтальпии реакции. Если энтальпия реакции отрицательная, т.е. реакция экзотермическая, константа равновесия при повышении температуры уменьшается, а при снижении — наоборот, возрастает. В случае если энтальпия реакции положительная, т.е. реакция эндотермическая, константа равновесия, напротив, увеличивается при нагревании и уменьшается при охлаждении. Указанные закономерности иллюстрирует рис. 4.3.

Кинетический анализ влияния температуры на константу равновесия основан на формуле

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$$

В соответствии с уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a / (RT)}$$

константа скорости любой реакции увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ее снижением. Причем это увеличение или уменьшение тем сильнее, чем больше энергия активации реакции.

На рис. 4.4 приведены энергетические профили одностадийных экзотермической и эндотермической реакций. Поскольку как прямая, так и обратная реакция проходят через одно и то же переходное состояние, из рис. 4.4, а следует, что в случае экзотермической реакции энергия активации обратной реакции больше, чем прямой, на абсолютное значение энтальпии реакции ($E_a^{\text{обр}} = E_a^{\text{пр}} - \Delta_r H^\circ$). Следовательно, при повышении температуры константа скорости обратной реакции возрастает в большей степени, чем константа скорости прямой реакции (см. подразд. 3.4). В соответствии с формулой (4.7) это приводит к тому, что константа равновесия экзотермической реакции при повышении температуры уменьшается. Для эндотермической реакции (рис. 4.4, б) все наоборот: энергия активации прямой реакции больше, чем обрат-

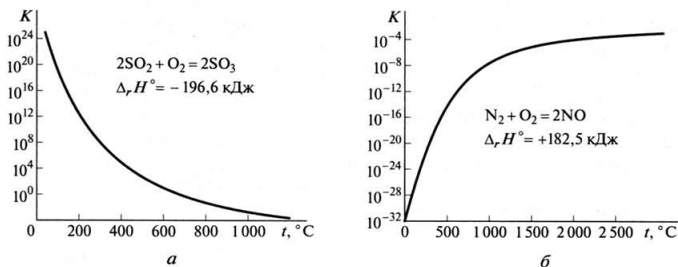


Рис. 4.3. Температурная зависимость константы равновесия экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции

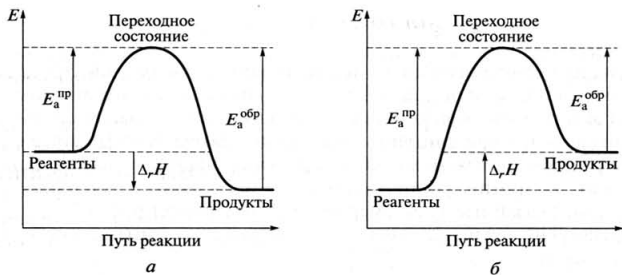


Рис. 4.4. Энергетический профиль экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции

ной; в результате повышение температуры ускоряет прямую реакцию сильнее, чем обратную, и смещает тем самым равновесие в сторону продуктов реакции. Константа равновесия при этом увеличивается¹.

Нетрудно заметить, что выводы о влиянии температуры на равновесие и константу равновесия реакции, полученные при кинетическом и термодинамическом анализе, полностью совпадают.

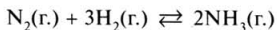
Рассмотренные выше примеры смещения равновесия под внешним воздействием обобщает **принцип Ле Шателье — Брауна**:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, чтобы уменьшить оказанное воздействие.

Внешним воздействием, смещающим равновесие, может быть изменение температуры, давления или концентрации одного или нескольких веществ, участвующих в реакции. При нагревании, т. е. передаче системе теплоты, преимущество получает эндотермический процесс, сопровождающийся поглощением теплоты и противодействующий тем самым повышению температуры системы. При охлаждении, т. е. отнятии теплоты, преобладает экзотермический процесс, в какой-то степени восполняющий потерю теплоты системой и препятствующий понижению ее температуры. Таким образом, и в первом, и во втором случае происходит ослабление внешнего воздействия. В результате повышения давления преимущество получает процесс, приводящий к образованию веществ, занимающих меньший объем; при этом давление в системе повышается не столь сильно. И напротив, понижение давления приводит к преобладанию процесса, увеличивающего объем системы. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше изменение объема, связанное с реакцией, поэтому он наиболее заметен тогда, когда меняется количество (число молей) газообразных веществ.

Классическим примером такой реакции является синтез аммиака:

¹ Эти рассуждения справедливы только для элементарных реакций. Однако результат остается качественно верным и в случае сложных реакций.



В этой реакции из 4 молей исходных веществ (азота и водорода) образуется 2 моля продукта (аммиака). Поэтому повышение давления смещает равновесие реакции вправо, а понижение — влево.

Для реакций, участники которых находятся в твердом или жидком состоянии, изменение объема обычно невелико и приложение умеренных давлений (порядка единиц и даже десятков атмосфер) на их равновесие практически не влияет. По этой же причине при анализе влияния давления на равновесие реакций, в которых участвуют одновременно газы и вещества в конденсированном (твердом или жидком) состоянии, обычно достаточно учитывать только изменение числа молей газов. Так, в реакции



играющей большую роль в выплавке чугуна, объемом твердого графита в сравнении с объемами газообразных монооксида углерода и диоксида углерода можно пренебречь. Поскольку при протекании этой реакции в прямом направлении из одного моля газа (CO_2) образуется два моля газа (CO), объем системы увеличивается. Следовательно, при увеличении давления равновесие реакции сдвигается в сторону исходных веществ.

Следует отметить, что приложение очень высоких давлений может вызвать заметное смещение равновесия и в конденсированных фазах. Так, концентрация продуктов диссоциации уксусной кислоты под давлением около 3 000 атм увеличивается втрое. На диссоциацию аммиака в водных растворах давление влияет еще сильнее.

Такие воздействия, как освещение, приложение электрического или магнитного поля, как правило, на состояние равновесия не влияют, поскольку они не изменяют ни концентрации участников реакции, ни ее энергию Гиббса.

4.6. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы

В зависимости от температуры и давления для данного вещества устойчивой может оказаться газообразная, жидкая или одна из твердых фаз. Например, при атмосферном давлении для воды при температуре ниже 0°C устойчив лед, от 0 до 100°C — жидкая вода, выше 100°C — водяной пар. Вещество может образовывать несколько твердых фаз, различающихся по кристаллической структуре и устойчивых в разных условиях. Так, при низких давлениях устойчивым состоянием углерода является графит, при высоких ($> 10^9$ Па) — алмаз.

Диоксид кремния SiO_2 также образует различные твердые фазы, известные как минералы кварц, кристобалит и тридимит. Если же при определенных значениях температуры и давления устойчивость различных фаз окажется одинаковой, между ними установится равновесие.

Равновесия, устанавливающиеся между различными фазами вещества, называют *фазовыми равновесиями*. Примерами фазовых равновесий являются плавление (равновесие твердого вещества и жидкости), кипение (равновесие



Рис. 4.5. Диаграмма состояния воды (схема)

жидкости и пара), сублимация (равновесие твердого вещества и пара), полиморфное превращение (равновесие между твердыми фазами, отличающимися кристаллической структурой). Сведения о фазовых равновесиях удобно представлять в графической форме в виде *фазовых диаграмм* (*диаграмм состояния*).

В настоящей главе ограничимся обсуждением диаграмм состояния однокомпонентных, т. е. образованных одним веществом, систем¹. Разумеется, что это вещество должно быть устойчиво в рассматриваемом диапазоне температур и давлений. Диаграмма состояния однокомпонентной системы показывает, какая фаза (или какие фазы) устойчива при данной температуре и данном давлении.

Рассмотрим общие принципы построения диаграмм состояния на примере диаграммы состояния воды в области не очень высоких и не очень низких («земных») температур и давлений (рис. 4.5). Температуру T на диаграммах состояния принято откладывать по оси абсцисс, давление p — по оси ординат.

Каждая из возможных фаз устойчива внутри однофазных областей. Изменяя в определенном интервале температуру и давление, можно не покидать этих областей. Поэтому про однофазные состояния однокомпонентной системы говорят, что они имеют две степени свободы.

Сплошные линии на диаграмме описывают равновесие граничащих фаз, или двухфазные состояния. Линия AC соответствует равновесию льда и жидкой воды, линия AD — льда и пара, линия AB — жидкой воды и ее пара. На этих линиях при произвольной температуре давление должно иметь определенное значение, так же как любому давлению соответствует определенная температура. Поэтому про двухфазные состояния однокомпонентной системы говорят, что они имеют только одну степень свободы.

На диаграмме состояния воды есть также точка A , в которой соприкасаются все три однофазные области, т. е. в равновесии находятся лед, жидкая вода и пар. Эту точку называют *тройной*; ей соответствует температура 273,16 К и давление 614 Па (0,006 атм). Трехфазное состояние, соответствующее этой

¹ Понятия фазы и компонента системы даны в подразд. 2.1.

точке, степеней свободы не имеет, так как при любом изменении температуры или давления система станет либо двухфазной, либо однофазной.

Строение диаграмм состояния определяется *правилом фаз*:

$$C + \Phi = K + N,$$

где C — число степеней свободы, соответствующее данной точке диаграммы; Φ — число фаз, устойчивых в этой точке; K — число компонентов, из которых состоит система; N — число внешних, т.е. произвольно задаваемых экспериментатором, переменных, влияющих на фазовые равновесия в системе.

В рассматриваемом примере число компонентов $K = 1$, число внешних переменных $N = 2$ (температура и давление), поэтому формулу, выражающую правило фаз, удобно записать в виде

$$C = 3 - \Phi.$$

С помощью этой формулы можно получить те же значения числа степеней свободы для одно-, двух- и трехфазных состояний, к которым мы пришли выше с помощью логических рассуждений.

Конечно, проанализировать такую простую диаграмму состояний, как у воды, можно и не прибегая к правилу фаз. Однако в случае более сложных систем это правило становится необходимым инструментом их исследования. В частности, с помощью правила фаз можно заключить, что равновесное сосуществование четырех и более фаз в однокомпонентной системе невозможно, так как при этом число степеней свободы стало бы отрицательным. Поэтому при наличии в системе четырех и более устойчивых фаз возникает несколько трехфазных равновесий; пример такой диаграммы приведен на рис. 17.1.

Диаграммы состояния можно использовать для предсказания фазовых переходов, которые происходят в системе при изменении температуры и давления. Например, пунктирная линия 1 на рис. 4.5 описывает процесс нагревания при давлении 1 атм. Она начинается в области устойчивости льда и пересекает две границы между однофазными областями (линии AC и AB). Первое пересечение, соответствующее температуре 0°C , описывает плавление льда, а второе при 100°C — кипение воды. Линия 2 описывает нагревание при давлении 0,47 атм. Она пересекает те же области, что и предыдущая, но температура кипения воды при этом давлении равна 80°C . Линия 3, отвечающая нагреванию при давлении 0,005 атм (что примерно равно атмосферному давлению на поверхности Марса), не проходит через область жидкой воды и пересекает только одну линию раздела: лед — пар (AD). Поэтому жидкая вода на поверхности Марса (как и при любом давлении, более низком, чем для тройной точки), существовать не может, а нагревание льда приводит к его непосредственному превращению в пар. Такое превращение твердой фазы в газообразную называют *возгонкой*, или *сублимацией*. На поверхности Земли аналогичная ситуация реализуется для диоксида углерода CO_2 , тройной точке которого соответствует $T = 216,5\text{ K}$ ($-56,6^\circ\text{C}$) и $p = 5,2 \cdot 10^5\text{ Па}$ (5,13 атм): при нагревании под атмосферным давлением твердый CO_2 («сухой лед») непосредственно превращается в газ, минуя жидкое состояние.

Вертикальная линия 4 соответствует процессу изменения давления при постоянной температуре. Интересным свойством воды, отличающим ее от боль-

шинства других веществ, является более низкая плотность твердой фазы — льда по сравнению с жидкой водой (соответственно 0,92 и 1,00 г/см³ при температуре 0 °С). В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие между льдом и жидкой водой смещается в сторону воды, а именно: рост давления на 1 атм понижает температуру плавления льда примерно на 0,01 °С. Поэтому на рис. 4.5 линия *АС*, соответствующая двухфазному состоянию лед — вода, слегка наклонена влево. Повышая давление, можно добиться перехода льда в жидкость без нагревания.

На диаграмме состояния воды, как и на диаграммах других однокомпонентных систем, присутствует так называемая *критическая точка* (*В*). Газ и жидкость в ней становятся неотличимыми друг от друга, и линия, разделяющая жидкую и газообразную фазы, обрывается. Для воды критическая точка соответствует 374,15 °С и $2,21 \cdot 10^7$ Па (218,5 атм); такие условия достигаются, например, в районах вулканической деятельности.

Поясним, как исчезает различие между жидкостью и газом. Допустим, что в системе жидкость и газ находятся в равновесии. При согласованном повышении давления и температуры точку, изображающую состояние системы, можно сдвигать вдоль линии *AB*, разделяющей эти две фазы, в направлении критической точки. Жидкость мало сжимаема, поэтому ее объем почти не зависит от давления, а в результате нагревания она расширяется, и ее плотность уменьшается. Газ расширяется при нагревании, но легко сжимается под действием давления. Влияние давления оказывается более важным, и по мере продвижения к критической точке плотность газа растет. При достижении критической точки плотности газа и жидкости становятся одинаковыми (для воды 0,322 г/см³) и различие между газом и жидкостью исчезает.

Состояние вещества при температурах и давлениях более высоких, чем критические, называют *сверхкритическим*. Вещество в нем обладает одновременно свойствами и газа, и жидкости.

На рис. 4.6 схематически представлена диаграмма состояния иода. Так же как и на диаграмме воды, здесь существуют три однофазные области, разделенные линиями двухфазных состояний. Поскольку твердая фаза иода плотнее жидкой, его температура плавления увеличивается с ростом давления, а линия плавления наклонена вправо. Существует распространенное заблуж-

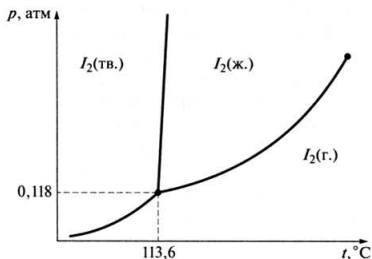


Рис. 4.6. Диаграмма состояния иода (схема)

дение, что иод под атмосферным давлением невозможно расплавить. Оно основано на том, что обладающий высокой летучестью иод при медленном нагревании в открытом сосуде успевает испариться еще до достижения температуры плавления. В действительности же давление, соответствующее тройной точке иода, намного ниже атмосферного, поэтому при быстром нагревании в пробирке или колбе с узким горлом иод можно получить в жидком виде.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, является ли равновесной системой: а) водный раствор уксусной кислоты; б) пламя газовой горелки; в) заполненная кислородом колба с лежащим в ней золотым кольцом; г) железный гвоздь в колбе, заполненной кислородом.
2. Если в системе прямая реакция протекает быстрее обратной, то какова энергия Гиббса реакции: а) $\Delta_r G > 0$; б) $\Delta_r G = 0$; в) $\Delta_r G < 0$?
3. Может ли константа равновесия принимать следующие значения: а) $K = 1$; б) $K > 1$; в) $0 < K < 1$; г) $K = 0$; д) $K < 0$?
4. Какова размерность константы равновесия?
5. Реакция разложения карбоната кальция $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ сопровождается поглощением теплоты. Повлияет ли (если — да, то — как) на состояние равновесия: а) повышение парциального давления углекислого газа; б) понижение температуры; в) добавление в систему карбоната кальция?
6. Почему температуры кипения веществ зависят от давления гораздо сильнее, чем температуры плавления?

5.1. Основные понятия теории растворов

Роль растворов в химии хорошо характеризует изречение, восходящее к временам алхимии: «*Siccora non agunt nisi soluta*» («Вещества не взаимодействуют, если не находятся в растворе»). И действительно, большинство реакций, которые проводят в промышленности и исследуют в химических лабораториях, связаны с использованием растворов.

Раствором называют гомогенную систему, содержащую несколько (два или более) компонентов¹. Компонентами растворов могут быть вещества самой различной природы: твердые, жидкие и газообразные, органические и неорганические, полярные и неполярные, поэтому свойства растворов чрезвычайно разнообразны. Однако для растворов всех типов существует ряд общих свойств и закономерностей.

В зависимости от агрегатного состояния различают твердые, жидкие и газообразные растворы. В *газообразных растворах* при не очень высоком давлении взаимодействие между отдельными молекулами весьма слабое, и свойства входящих в состав растворов газов практически не изменяются. Поэтому обычно их рассматривают просто как смеси. При образовании *твердых растворов* атомы, молекулы или ионы одного из компонентов либо заполняют пустоты в кристаллической решетке другого компонента, либо замещают его атомы, молекулы или ионы, т.е. занимают их места. В первом случае образуются *твердые растворы внедрения*, например раствор водорода в металлическом палладии; во втором — *твердые растворы замещения*, например раствор цинка в меди (латунь).

В практической деятельности чаще всего имеют дело с *жидкими растворами*, которые получают при растворении газов, твердых веществ или жидкостей в жидком растворителе. Их подразделяют на водные и неводные (спиртовые, аммиачные и т.п.). Такое подразделение связано с исключительно важной ролью воды в нашем кислородно-водном мире. Именно водным растворам различных веществ уделено основное внимание в этой и следующей главах.

Один из компонентов раствора принято называть *растворителем*, остальные — *растворенными веществами*. Если компоненты раствора исходно находились в разных агрегатных состояниях, растворителем считают тот компонент, агрегатное состояние которого при образовании раствора не изменилось. Например, в жидком сиропе, полученном из воды и сахара, растворителем является вода. Если компоненты раствора исходно находились в одном агрегатном состоянии, то растворитель выбирают из соображений удобства или просто следуя традициям. Чаще всего растворителем называют тот компонент, которого больше. Если одним из компонентов жидкого раствора яв-

¹ Определение компонента дано в подразд. 2.1.

ляется вода, то именно ее, независимо от количества, обычно считают растворителем. Например, смесь 70 % уксусной кислоты и 30 % воды («уксусная эссенция») считают раствором уксусной кислоты в воде, а не воды в уксусной кислоте. Говорят также о 96%-м растворе этилового спирта в воде, хотя количество растворенного вещества в этом случае значительно превышает количество растворителя — воды. В твердых растворах растворителем считают компонент, имеющий такую же кристаллическую структуру, как раствор.

Некоторые вещества могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях, например вода и этиловый спирт, вода и серная кислота, бензол и гексан. В таких случаях говорят о *неограниченной взаимной растворимости* компонентов. Однако гораздо чаще встречается *ограниченная растворимость*: при постепенном добавлении вещества к растворителю наступает момент, когда дальнейшее растворение становится невозможным. При этом между раствором и избытком растворяемого вещества устанавливается равновесие. Такой раствор называют *насыщенным*, а его концентрацию — *растворимостью* этого вещества в данном растворителе. Растворимость зависит от температуры и давления.

Примеры равновесий между насыщенным раствором и избытком растворяемого вещества приведены на рис. 5.1. Так, при растворении газа в жидкости равновесие устанавливается между жидкой фазой, содержащей растворитель и растворенный газ, и газовой фазой, состоящей из этого газа и паров растворителя. Если давление насыщенных паров растворителя при данной температуре невелико (например, как у воды при комнатной температуре), то можно считать, что раствор находится в равновесии с практически чистым растворяемым газом. В приведенном примере это — раствор аммиака в воде в равновесии с газообразным аммиаком (см. рис. 5.1, *а*). Если растворитель и растворенное вещество являются жидкостями, ограниченно растворимыми друг в друге, то равновесие устанавливается между двумя взаимно насыщенными растворами. Например, в системе, образованной из воды и диэтилового эфира ($C_2H_5)_2O$ (см. рис. 5.1, *б*), нижний слой представляет собой насыщенный раствор диэтилового эфира в воде, а верхний — насыщенный раствор воды в эфире. При температуре 20 °С в 100 г вещества нижнего слоя содержится 6,9 г диэтилового эфира, а в 100 г верхнего слоя — 1,4 г воды. На-

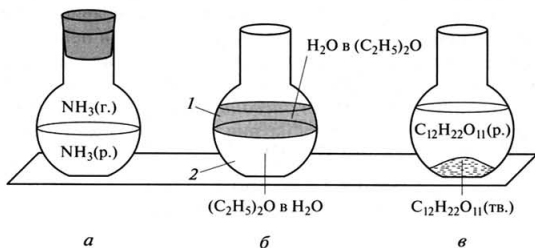


Рис. 5.1. Равновесия в насыщенных растворах:

а — $NH_3(p.) \rightleftharpoons NH_3(g.)$; *б* — $(C_2H_5)_2O$ (слой 1) $\rightleftharpoons (C_2H_5)_2O$ (слой 2),
 H_2O (слой 1) $\rightleftharpoons H_2O$ (слой 2); *в* — $C_{12}H_{22}O_{11}(к.) \rightleftharpoons C_{12}H_{22}O_{11}(p.)$

конец, при растворении твердых веществ в жидкости возникает равновесие между раствором и осадком, например между раствором сахара в воде и оставшимся не растворенным кристаллическим сахаром (см. рис. 5.1, в).

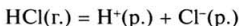
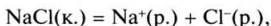
Иногда в равновесии с раствором находится не чистое растворимое вещество, а его соединение с растворителем. Если растворителем является вода, то такое соединение называют *кристаллогидратом*. Например, при комнатной температуре раствор сульфата меди(II) CuSO_4 находится в равновесии с кристаллогидратом состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В некоторых случаях удается получить раствор, концентрация вещества в котором превышает растворимость этого вещества. Такой раствор называют *пересыщенным*¹. Он неустойчив, поэтому при небольшом внешнем воздействии (например, при встряхивании) избыток растворенного вещества выделяется и раствор приходит в равновесие с выделившимся осадком, т.е. становится насыщенным. Кристаллизацию растворенного вещества из пересыщенного раствора также можно вызвать, внеся в него затравку — небольшой кристаллик этого вещества.

Среди растворителей и растворяемых веществ принято выделять полярные и неполярные. Наиболее типичным *полярным растворителем* является вода. Также полярны, хотя и в меньшей степени, спирты (метанол, этанол) и ацетон. Малополярен диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а углеводороды, например бензол и гептан, неполярны. К *полярным растворяемым веществам* относятся кислоты, основания и соли, а также органические вещества, молекулы которых способны участвовать в образовании водородных связей, например глюкоза и мочеви́на. *Неполярными растворяемыми веществами* являются: среди неорганических соединений — простые вещества молекулярного строения (кислород, азот, галогены, сера S_8 , белый фосфор P_4) и соединения элементов, мало различающихся по электроотрицательности (оксид углерода(IV) CO_2 , оксид азота(I) N_2O , метан CH_4); среди органических соединений — углеводороды и другие вещества, в молекулах которых имеются длинные углеводородные цепи (например, жиры).

Полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных². Это утверждение иллюстрируют данные табл. 5.1. Полярные хлорид лития и глюкоза лучше всего растворимы в воде, хуже — в менее полярных растворителях (этиловый спирт, ацетон) и практически нерастворимы в малополярных и неполярных (диэтиловый эфир, бензол, гептан). Белый фосфор, напротив, гораздо лучше растворяется в неполярных растворителях (бензоле и гептане), чем в полярных (воде и этиловом спирте).

При растворении ряда веществ в воде и других полярных растворителях происходит их *электролитическая диссоциация* — распад молекул или кристаллов на ионы. Например, хлорид натрия в воде диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- , хлороводород — на ионы H^+ и Cl^- :



¹ Например, можно легко получить пересыщенные растворы ацетата натрия и тиосульфата натрия, осторожно охлаждая концентрированные растворы этих веществ.

² Еще алхимики заметили, что хорошо смешиваются друг с другом сходные по химическим свойствам вещества: «подобное растворяется в подобном».

Таблица 5.1. Растворимость (г в 100 г раствора) полярных и неполярных веществ в полярных и неполярных растворителях при температуре 20 °С

Растворяемое вещество	Растворитель					
	Вода	Этиловый спирт	Ацетон	Диэтиловый эфир	Бензол	Гептан
Хлорид лития	46	20	1,0	—*	—*	—*
Глюкоза	45	0,2	0,01	—*	—*	—*
Белый фосфор	0,0003	0,3	0,1	1,4	3,2	1,5

* Вещество практически нерастворимо.

Благодаря подвижности ионов такие растворы хорошо проводят электрический ток, т.е. являются *электролитами*. Впрочем, в химии электролитами чаще называют сами вещества, дающие электропроводящие водные растворы. Ввиду исключительной практической важности растворам электролитов целиком посвящена гл. 6.

Вещества, в растворах которых диссоциация не происходит, называют *неэлектролитами*. Примерами неэлектролитов могут служить водные растворы глюкозы, сахара и спирта. Электрического тока они не проводят.

5.2. Способы выражения концентрации растворов

Для выражения концентрации растворов используют много различных способов. Представим важнейшие из них.

Массовая доля (w) — это отношение массы растворенного вещества (m_v) к общей массе раствора (m_p):

$$w = \frac{m_v}{m_p}.$$

Массовая доля — безразмерная величина. Довольно часто ее выражают в процентах и называют *процентной концентрацией*. Процентную концентрацию широко используют в технике и фармацевтике: например, 10%-й раствор аммиака в воде (нашатырный спирт) или 5%-й раствор иода в этиловом спирте. Достоинством процентной концентрации является то, что она понятна людям, не имеющим химического образования, а недостатком — то, что ее неудобно использовать в химических целях.

Например, если смешать равные объемы 5%-го раствора серной кислоты и 10%-го раствора гидроксида калия, то без проведения расчетов нельзя определить, пройдет ли реакция между кислотой и основанием полностью или одно из веществ окажется в избытке.

В химической практике наиболее удобна и чаще всего используется *молярная концентрация*, или *молярность* (C), которая равна числу молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{n}{V},$$

где n — число молей растворенного вещества; V — объем раствора, л.

Размерность молярной концентрации (молярности) — моль/л. Обычно ее сокращенно обозначают буквой М (в 1 л 1 М раствора содержится 1 моль растворенного вещества).

Использование молярной концентрации упрощает химические расчеты. Например, очевидно, что для нейтрализации 0,5 л 1 М раствора соляной кислоты требуется раствор, содержащий 0,5 моля гидроксида натрия, например 0,25 л 2 М раствора. Молярная концентрация удобна еще и тем, что жидкости, в том числе растворы, гораздо проще отмерять по объему, чем взвешивать. Для этой цели существует специальная мерная посуда — пипетки, бюретки, мерные колбы и т.д.

Однако при использовании молярной концентрации необходимо помнить, что объем раствора зависит от температуры; следовательно, количество растворенного вещества в 1 л раствора при разных температурах будет различным. Поэтому если проводят эксперимент, в процессе которого температура меняется, лучше пользоваться *моляльной концентрацией*, или *моляльностью*, раствора (C_m), которая определяется как число молей вещества, приходящихся на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n}{m},$$

где m — масса растворителя, кг.

Масса не зависит ни от температуры, ни от давления, поэтому растворы одинаковой моляльности, приготовленные при разных температурах, абсолютно одинаковы. Размерность моляльной концентрации (моляльности) — моль/кг.

Для пересчета концентрации, выраженной с использованием объема (молярности), в массовую долю или моляльность, и наоборот, необходимо знать плотность раствора. Предсказывать ее теоретически пока невозможно, поэтому плотности важных для практики растворов различных концентраций измерены и приведены в справочниках. В обычных расчетах плотность большинства разбавленных ($< 0,3$ М) водных растворов при температуре 25°C принимают равной 1 г/мл, так что значения их молярности и моляльности примерно равны ($C \approx C_m$).

Еще одним часто используемым способом выражения концентрации раствора является молярная доля. *Молярная доля* (X) — безразмерная величина, представляющая собой отношение числа молей данного i -го компонента n_i к общему числу молей всех N компонентов раствора $\sum_i n_i$:

$$X = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Использование мольной доли удобно тем, что величина X показывает, как соотносятся количества вещества частиц компонентов, образующих раствор. При этом нет необходимости различать растворитель и растворенное вещество.

Довольно часто на практике при использовании растворов точное значение концентрации знать не требуется, а достаточно представлять, «много» или «мало» растворенного вещества содержит раствор. В таких случаях различают концентрированные и разбавленные растворы. Примером может служить уксусная кислота, концентрированный (60—70 %) раствор которой называют «уксусной эссенцией», а разбавленный (3—9 %) — «столовым уксусом». Кроме того, разбавленные и концентрированные растворы различают тогда, когда химические свойства вещества в растворе сильно зависят от его концентрации (как в случае серной и азотной кислот).

5.3. Образование растворов

5.3.1. Термодинамические закономерности

Образование растворов, как и любой химический процесс, следует рассматривать и с термодинамической, и с кинетической точки зрения. Однако поскольку в большинстве случаев равновесия при растворении веществ в воде и других жидких растворителях устанавливаются быстро¹, основное внимание далее уделено термодинамике процесса растворения.

Закономерности, связанные с термодинамическими характеристиками процесса растворения, часто оказываются более простыми и понятными, если процесс образования раствора мысленно разбить на две стадии (реальный механизм образования раствора может быть совершенно иным).

1. Разрушение структуры растворяемого вещества с образованием свободных частиц: молекул в случае неэлектролитов или ионов в случае электролитов.
2. Образование раствора при взаимодействии этих молекул или ионов с растворителем. На данной стадии частицы растворенного вещества образуют соединения с молекулами растворителя. Такие соединения носят общее название — *сольваты* (в водных растворах — *гидраты*), поэтому вторую стадию называют *сольватацией* (в водных растворах — *гидратацией*) частиц растворяемого вещества.

В соответствии с законом Гесса энтальпию, энтропию и энергию Гиббса процесса растворения можно считать суммой соответствующих величин для первой и второй стадий.

Деление процесса растворения на две стадии применимо только к разбавленным растворам. В них частицы (молекулы или ионы) растворенного вещества взаимодействуют главным образом с молекулами растворителя; последний при этом почти не меняет свою структуру. Образование концентри-

¹ Известно небольшое число солей, например безводные хлорид хрома(III) и сульфат железа(III), которые даже при кипячении растворяются в воде очень медленно, хотя растворимость их весьма велика.

рованных растворов, когда количество растворенного вещества и количество растворителя соизмеримы, следует рассматривать через промежуточную стадию полного разрушения структуры как растворенного вещества, так и растворителя. В настоящем учебнике теория концентрированных растворов рассматриваться не будет.

Предугадать, будет ли процесс растворения сопровождаться выделением или поглощением теплоты, трудно. Очевидно, что первая стадия растворения требует затраты энергии, поэтому ее энтальпия положительная. Энтальпия второго этапа — процесса сольватации, в результате которого образуются новые химические связи между частицами растворяемого вещества и молекулами растворителя, напротив, имеет отрицательное значение. Сумма этих двух противоположных по знаку величин, равная *энтальпии растворения*, может быть как больше, так и меньше нуля.

При растворении газов в воде первая (эндотермическая) стадия отсутствует, поэтому энтальпия растворения всегда имеет отрицательное значение.

Растворы, для которых энтальпия растворения равна нулю, называют *идеальными*¹. В идеальных растворах термодинамические активности частиц растворенного вещества равны их молярным концентрациям, а термодинамическая активность растворителя — его мольной доле. Как и идеальные газы, идеальные растворы в действительности не существуют, однако некоторые смеси химически сходных веществ (например, бензола с толуолом или октана с изооктаном) близки к ним по свойствам.

Энтропию процесса растворения большинства веществ можно предсказать. Энтропия растворения газа в жидкости всегда отрицательная из-за уменьшения объема системы и, следовательно, ограничения числа состояний, доступных молекулам растворяемого газа при их переходе в раствор. При растворении твердых и жидких веществ в жидкости — чаще всего энтропия растворения положительная, поскольку частицы растворенного вещества распределены в растворе хаотично и образуют большое число возможных микросостояний (см. подразд. 2.7).

Если известны стандартная энтальпия растворения $\Delta_{\text{раст}} H^\circ$ и стандартная энтропия растворения $\Delta_{\text{раст}} S^\circ$, можно вычислить стандартную энергию Гиббса растворения $\Delta_{\text{раст}} G^\circ$ при определенной температуре:

$$\Delta_{\text{раст}} G^\circ = \Delta_{\text{раст}} H^\circ - T \Delta_{\text{раст}} S^\circ.$$

Как всегда, знак $\Delta_{\text{раст}} G^\circ$ указывает на направление смещения равновесия, т.е. будет ли это равновесие смещено в сторону образования раствора (что означает большую растворимость данного вещества в данном растворителе) или в сторону растворяемого вещества и растворителя (в этом случае растворимость мала).

Значение энергии Гиббса растворения может быть использовано для нахождения константы равновесия процесса растворения данного вещества, зная которую можно рассчитать растворимость. Некоторые примеры таких расчетов будут приведены в гл. 6.

¹ Более точно, *идеальным* называют раствор, энтальпия образования которого равна нулю, энтропия образования равна энтропии смешения идеальных газов, а объем равен сумме объемов компонентов.

5.3.2. Образование растворов неэлектролитов

Энтальпии растворения неэлектролитов, как правило, имеют небольшие положительные или отрицательные значения (табл. 5.2). Это связано с тем, что, во-первых, разрушение структуры неэлектролитов не требует больших энергетических затрат; во-вторых, при растворении молекулы неэлектролитов не образуют прочных сольватов.

Некоторое химическое взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя все-таки происходит. О его наличии, например, можно судить по окраске раствора¹: чем сильнее она отличается от окраски исходных компонентов, тем сильнее взаимодействие. Например, окраска растворов иода I_2 в тетрахлорметане CCl_4 и трихлорметане $CHCl_3$ практически совпадает с окраской паров иода; следовательно, химическое взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя в этих растворах отсутствует. Раствор иода в бензоле имеет другой оттенок, что указывает на произошедшее при растворении изменение электронной структуры молекул I_2 , т.е. на образование сольватов. Однако эти сольваты малоустойчивы. Более заметны признаки сольватации при растворении иода в этаноле и ацетоне, когда окраска раствора становится коричневой.

Намного более сильная сольватация наблюдается при растворении полярных молекулярных веществ в воде. Соединение частиц растворенного вещества с молекулами воды здесь происходит за счет образования водородных связей.

Стандартные энтропии растворения неэлектролитов приведены в табл. 5.2. Как и следовало ожидать, энтропия системы возрастает при образовании раствора твердого вещества (мочевины) и уменьшается при растворении в воде газа (кислорода).

Положительная энтропия растворения (благоприятный энтропийный фактор) делает энергию Гиббса растворения мочевины отрицательной. При $\Delta_{\text{раст}} G^\circ < 0$, как указывалось выше, равновесие процесса растворения смещено в сторону раствора, т.е. мочевина хорошо растворима в воде (при температуре 298 К растворимость мочевины равна 1,75 моля в 100 г воды). Для кислорода, наоборот, энтропийный фактор неблагоприятен, энергия Гиббса по-

Таблица 5.2. Стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса растворения некоторых молекулярных веществ в воде при температуре 298 К

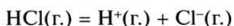
Растворяемое вещество	$\Delta_{\text{раст}} H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{раст}} S_{298}^\circ$, Дж/(моль · К)	$\Delta_{\text{раст}} G_{298}^\circ$, Дж/моль
Мочевина $(NH_2)_2CO$	15,1	71,1	-6,1
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	9,4	58,0	-7,9
Кислород O_2	-12,0	-94,0	16,0

¹ Изменение окраски является одним из признаков протекания химической реакции.

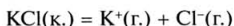
ложительная и равновесие растворения смещено в сторону растворителя и растворяемого вещества. Соответственно, растворимость кислорода очень мала ($1,22 \cdot 10^{-4}$ моля в 100 г воды).

5.3.3. Образование растворов электролитов

В подразд. 5.3.1 было отмечено, что если мысленно разбить процесс растворения на две стадии, то для электролитов первая стадия образования растворов — это разрушение структуры исходного вещества с образованием свободных ионов. Если электролит, например хлороводород HCl , имеет молекулярную структуру, то эта стадия представляет собой распад молекул на ионы¹:



Для веществ с ионным строением образование свободных ионов происходит при разрушении их кристаллических решеток, например:



Любой из этих процессов требует для своего протекания больших затрат энергии. Распад 1 моля хлороводорода на отдельные ионы происходит с поглощением 1395,6 кДж; для разрушения кристаллической решетки хлорида калия и хлорида натрия необходимо соответственно 704 и 778 кДж на 1 моль соли.

Источником энергии, необходимой для образования свободных ионов, является последующая их сольватация, т.е. образование соединений катионов и анионов электролита с молекулами растворителя. Одним из наиболее сильно сольватирующих растворителей является вода. Ее молекулы весьма прочно соединяются с большинством ионов. Поэтому энтальпии гидратации ионов имеют отрицательные значения. Они зависят от заряда ионов и в меньшей степени от их размера, что подтверждают значения энтальпии гидратации некоторых ионов, кДж/моль:

H^+	-1 109						
Li^+	-531					F^-	-485
Na^+	-423	Mg^{2+}	-1 954	Al^{3+}	-4 695	Cl^-	-351
K^+	-336	Ca^{2+}	-1 615			Br^-	-318
Cs^+	-280	Ba^{2+}	-1 339			I^-	-280

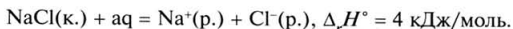
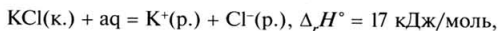
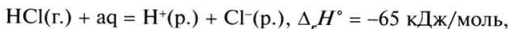
Чем ниже полярность растворителя, тем меньше его способность сольватировать ионы. Поэтому ионные вещества растворяются в этиловом спирте и ацетоне хуже, чем в воде, и практически совсем не растворяются в неполярных растворителях (см. табл. 5.1). По этой же причине хлороводород не

¹ Этот процесс, как и рассматриваемое далее разрушение кристаллических решеток хлорида калия и хлорида натрия, не является электролитической диссоциацией, поскольку протекает не в растворе, а в газовой фазе.

диссоциирует на ионы при растворении в бензоле, молекулы которого не в состоянии образовать достаточно прочные сольваты с ионами H^+ и Cl^- и тем самым компенсировать затраты энергии на разрушение молекул HCl .

Правило, согласно которому соли обычно не растворяются в неполярных растворителях, иногда нарушается из-за возникновения специфических химических взаимодействий. Например, ионы Ag^+ образуют довольно устойчивые соединения с молекулами бензола, поэтому многие соли серебра, в частности перхлорат серебра $AgClO_4$, хорошо растворяются в бензоле. Ранее из этого факта делали вывод о молекулярном строении перхлората серебра.

Суммируя энтальпии разрушения структуры веществ-электролитов и энтальпии гидратации образующихся при этом ионов, получаем для энтальпий растворения $HCl(г.)$, $KCl(к.)$ и $NaCl(к.)$ следующие значения¹:



Таким образом, благодаря исключительно высокой энтальпии сольватации (в первую очередь иона H^+) образование ионов при растворении хлороводорода в воде оказывается сильноэкзотермическим процессом, несмотря на огромную энергию, которую необходимо затратить для разделения молекул HCl на свободные ионы в газовой фазе. При растворении хлорида калия энергии, выделяющейся при гидратации ионов, немного не хватает, чтобы полностью компенсировать затраты энергии на разрушение решетки соли, поэтому хлорид калия растворяется с поглощением теплоты. Процесс растворения хлорида натрия демонстрирует редкий случай, когда энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки соли ($\Delta_r H^\circ = 778 \text{ кДж/моль}$), почти равна энергии, высвобождающейся при гидратации образующихся ионов ($\Delta_r H^\circ = -774 \text{ кДж/моль}$). Поэтому энтальпия растворения хлорида натрия в воде очень мала.

Молекулы воды, окружающие в растворе катионы и анионы, образуют прочные гидратные оболочки, строение которых схематически показано на рис. 5.2. Несколько молекул воды связываются непосредственно с ионом, а остальные присоединяются к ним за счет водородных связей. Число молекул воды, непосредственно связанных с ионом, для большинства катионов металлов и галогенид-ионов равно 6, но может быть как меньше (например, 4 молекулы воды у небольшого по размеру иона Li^+), так и больше (8 молекул у крупного иона Ba^{2+}).

Общее число молекул воды, так или иначе связанных с ионом, довольно велико. Например, гидратная оболочка иона Li^+ в разбавленных водных растворах состоит в общей сложности из 26 молекул. О высокой прочности гидратных оболочек ряда ионов свидетельствует тот факт, что при кристаллизации из водных растворов многих солей в состав их кристаллов входят молекулы воды, т.е. образуются кристаллогидраты; например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

¹ Символом аq обозначено большое количество растворителя — воды.

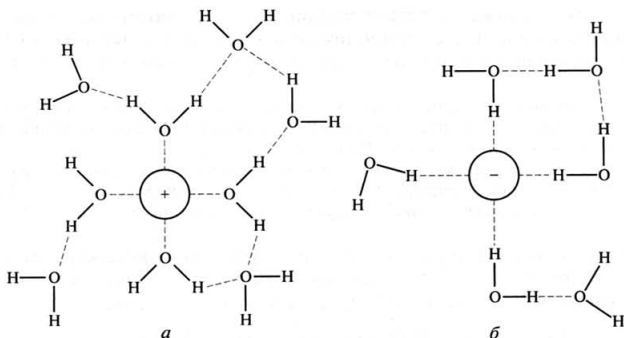


Рис. 5.2. Гидратация катионов (а) и анионов (б) в водных растворах

При образовании гидратных оболочек ионов входящие в их состав молекулы воды частично теряют подвижность, что в свою очередь приводит к уменьшению термодинамической вероятности, т.е. энтропии системы. Поскольку с ростом заряда иона увеличивается прочность гидратной оболочки, то одновременно уменьшается его энтропия S_{298}° (Дж/(моль · К)):

Na^{+}	58,9	ClO_4^{-}	182,0
Mg^{2+}	-133,9	SO_4^{2-}	18,0
Al^{3+}	-301,2	PO_4^{3-}	-221,4

Энтропия некоторых ионов может иметь даже отрицательное значение, что говорит об упорядочении молекул воды в растворе.

5.4. Влияние температуры и давления на растворимость веществ

Растворение большинства кристаллических веществ сопровождается поглощением теплоты, поэтому с ростом температуры их растворимость повышается. Противоположные примеры хотя и встречаются, однако довольно редко.

На рис. 5.3 представлены температурные зависимости растворимости нескольких солей (KNO_3 , NaCl , $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4) в воде. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{раст}}^{\circ} H_{298}^{\circ}$, кДж/моль) этих солей в воде приведены ниже:

KNO_3	36,3
NaCl	4,0
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	< 0
Na_2SO_4	-2,3
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	79,8

При растворении нитрата калия наблюдается большой эндотермический эффект ($\Delta_{\text{раст}}^{\circ} H > 0$), поэтому растворимость соли с ростом температуры уве-

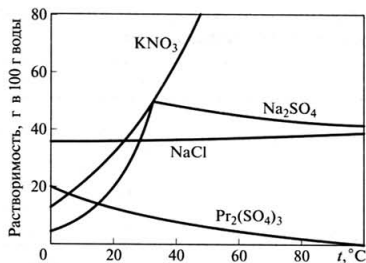


Рис. 5.3. Зависимость растворимости некоторых солей (в граммах растворенного вещества в 100 г воды) от температуры

личивается весьма существенно: от 15,6 г в 100 г воды при 0 °C до 83,4 г при 50 °C. Энтальпия растворения хлорида натрия имеет положительное, но очень маленькое значение, поэтому его растворимость от температуры практически не зависит (35,7 г в 100 г воды при 0 °C, 36,8 г при 50 °C). Растворение сульфата празеодима(III) сопровождается выделением теплоты, что приводит к уменьшению его растворимости с ростом температуры: 19,8 г в 100 г воды при 0 °C и 6,4 г при 50 °C.

Растворимость сульфата натрия зависит от температуры более сложным образом: до 32 °C она резко возрастает, а выше — плавно снижается (см. рис. 5.3). Это связано с тем, что ниже 32 °C (что соответствует точке излома на рис. 5.3) в равновесии с раствором находится кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, энтальпия растворения которого, как следует из приведенных выше данных, имеет большое положительное значение. Выше 32 °C кристаллогидрат разрушается, и в равновесии с раствором оказывается безводная соль. При ее растворении теплота выделяется. Поскольку энтальпия растворения безводного сульфата натрия невелика, выше 32 °C его растворимость слабо зависит от температуры.

Графики температурной зависимости растворимости солей, которые образуют несколько кристаллогидратов, устойчивых в разных интервалах температуры, имеют еще более сложный вид.

Знание температурной зависимости растворимости позволяет подбирать методы очистки солей. Если растворимость соли сильно изменяется с температурой, то очистить ее можно перекристаллизацией. Например, если нитрат калия загрязнен примесями, то при остывании его горячего насыщенного раствора значительная часть чистой соли выделится в осадок. Загрязняющие примеси при этом останутся в растворе. Если же растворимость вещества мало зависит от температуры, как в случае хлорида натрия, очистка его перекристаллизацией становится невозможной. Тогда для получения чистого вещества проводят упаривание насыщенного раствора, т.е. нагреванием удаляют из него часть растворителя. При этом избыточное количество вещества выкристаллизовывается, а примеси, для которых концентрация насыщения еще не достигнута, остаются в растворе.

Таблица 5.3. Растворимость газов в воде (мл в 1 мл воды) при различных значениях температуры и давлении газа 1 атм

$t, ^\circ\text{C}$	O_2	CO	CO_2	Cl_2	H_2S	NH_3	HCl
0	0,049	0,035	1,71	4,61	4,7	1 153	505
20	0,031	0,023	0,88	3,00	2,6	744	477
40	0,023	0,018	0,53	1,44	1,7	464	445
60	0,019	0,015	0,36	1,02	1,2	—	420
80	0,018	0,014	—	0,68	0,92	262	—

При растворении кристаллических веществ в воде объем изменяется незначительно. Поэтому растворимость кристаллических веществ от давления практически не зависит.

Растворимость газообразных веществ с ростом температуры уменьшается, так как процесс растворения газов протекает с экзотермическим эффектом (табл. 5.3). Кроме того, растворимость газов в жидкостях зависит от давления растворяемого газа над раствором. Поэтому в справочниках, когда приводят растворимость, указывают не только температуру, но и давление растворяемого газа.

Для газов, таких как водород H_2 , кислород O_2 и оксид азота(I) N_2O , не вступающих в химические реакции с растворителем и не диссоциирующих при растворении на ионы, эта зависимость описывается **законом Генри**:

Равновесная концентрация малорастворимого газа в растворе пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над раствором.

Закон был сформулирован В. Генри в 1802 г. путем обобщения экспериментальных данных. В настоящее время его можно вывести, записав константу равновесия K процесса:

Растворяемый газ $\rightleftharpoons$ Газ в растворе

$$K = \frac{a_r}{a_{p,r}}, \quad (5.1)$$

где a_r — активность растворенного газа в растворе; $a_{p,r}$ — активность растворяемого газа над раствором.

С учетом того, что активность растворяемого газообразного вещества $a_{p,r}$ равна его парциальному давлению p , а активность вещества a_r в разбавленном растворе равна его молярной концентрации C_r , выражение (5.1) можно записать в виде

$$K = \frac{C_r}{p} \quad \text{или} \quad C_r = Kp.$$

Это выражение эквивалентно приведенной выше формулировке закона Генри. Оно справедливо только для достаточно разбавленных растворов га-

зобразных веществ, так как лишь в этом случае активность растворенного вещества можно считать равной его концентрации.

Изменение растворимости газов в крови в зависимости от давления является причиной кессонной болезни, представляющей опасность для водолазов. На большой глубине при высоком давлении кровь растворяет дополнительное количество азота. Если водолаз поднять на поверхность слишком быстро, то растворимость азота в крови понизится и избыточное количество азота выделится в виде пузырьков газа, которые могут закупорить мелкие кровеносные сосуды.

5.5. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Некоторые свойства растворов зависят от природы растворителя и числа частиц растворенного вещества, но практически не зависят от природы этих частиц, т. е. их размера, массы, химического состава и т. д. Такие свойства называют *коллигативными*. Под этим названием обычно объединяют следующие свойства растворов: понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля); понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора; повышение температуры кипения раствора; возникновение осмотического давления.

Понижение давления пара растворителя над раствором. Это коллигативное свойство описывается *законом Рауля*:

Давление насыщенного пара растворителя над жидким раствором меньше, чем над растворителем. При этом относительное понижение давления пара растворителя над идеальным раствором равно мольной доле растворенного вещества $X_{p.v}$:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = X_{p.v}, \quad (5.2)$$

где p_0, p — давление пара растворителя соответственно над растворителем и над раствором.

Закон Рауля был открыт в 1882 г. путем обобщения данных, полученных при измерении давления пара над растворами различных органических веществ.

Предлагаем вывести этот закон. Равновесие между жидким растворителем и его паром:

Растворитель $\rightleftharpoons$ Пар растворителя
характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{p}{a}, \quad (5.3)$$

где p — давление пара растворителя; a — активность растворителя.

В отсутствие растворенного вещества термодинамическая активность растворителя равна единице, давление пара над ним — p_0 , тогда

$$K = p_0.$$

Подставив p_0 вместо константы равновесия в уравнение (5.3), получим

$$p_0 = \frac{p}{a}. \quad (5.4a)$$

В разбавленных растворах активность растворителя равна его концентрации, выраженной в мольных долях. Если учесть, что мольные доли компонентов раствора в сумме составляют единицу, можно записать

$$a = X = 1 - X_{\text{р.в}}, \quad (5.4б)$$

где X — мольная доля растворителя; $X_{\text{р.в}}$ — мольная доля растворенного вещества.

Подставим выражение (5.4б) в формулу (5.4а):

$$p_0 = \frac{p}{1 - X_{\text{р.в}}}.$$

После очевидных преобразований получим уравнение, полностью совпадающее с формулировкой закона Рауля (5.2):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = X_{\text{р.в}}.$$

Для реальных растворов закон Рауля справедлив лишь при невысоких концентрациях растворенного вещества, так как в концентрированных растворах активности компонентов нельзя считать равными их концентрациям.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем вытекают из закона Рауля. Как растворитель, так и раствор закипают при такой температуре, когда давление пара становится равным внешнему давлению (в обычных условиях — атмосферному). Если растворенное вещество нелетучее, т.е. практически не образует паров, общее давление пара над раствором равно давлению пара растворителя.

Построим графики температурной зависимости давления насыщенного пара растворителя над жидким растворителем и над раствором какого-либо вещества концентрацией C . Из закона Рауля следует, что при любой температуре давление пара растворителя над раствором меньше, чем над растворителем. Поэтому кривая, описывающая зависимость давления насыщенного

пара от температуры, для раствора лежит ниже, чем для растворителя (рис. 5.4). Из этого рисунка также видно, что при одинаковом внешнем давлении p_1 кипение раствора будет происходить при температуре T_1 , более высокой, чем температура кипения растворителя T_2 .

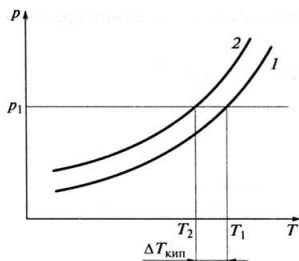


Рис. 5.4. Изменение температуры кипения раствора (1) по сравнению с растворителем (2)

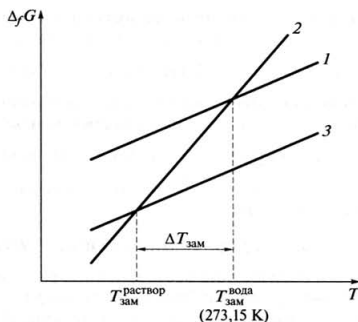


Рис. 5.5. Температурная зависимость энергии Гиббса образования $\Delta_f G$ жидкой воды (1), льда (2), воды в растворе (3)

Поскольку понижение давления пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества, повышение температуры кипения также пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m, \quad (5.5)$$

где E — коэффициент пропорциональности, который называют *эбулиоскопической константой растворителя*; C_m — молярная концентрация¹ раствора, моль/кг.

Эбулиоскопическая константа растворителя численно равна разности температур кипения одномолярного идеального раствора и растворителя.

Понижение температуры начала кристаллизации (замерзания) раствора также пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = KC_m, \quad (5.6)$$

где K — *криоскопическая константа растворителя*.

Криоскопическая константа растворителя численно равна разности температур замерзания одномолярного идеального раствора и растворителя.

Для объяснения причины понижения температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем представим графически температурные зависимости энергий Гиббса образования индивидуального растворителя и растворителя в растворе. На рис. 5.5 эти зависимости приведены для жидкой воды (линия 1), льда (2) и воды в растворе сахара (3). Ниже температуры 273,15 К для воды наиболее устойчива, т.е. имеет самую низкую энергию Гиббса, твердая фаза. Выше температуры 273,15 К, напротив, устойчива жидкая фаза. При температуре 273,15 К лед и жидкая вода находятся в равновесии, т.е. линии 1 и 2 пересекаются.

¹ Строго говоря, концентрация растворенного вещества должна быть выражена в молярных долях. Однако для разбавленных растворов молярная концентрация пропорциональна молярной доле и может быть использована вместо нее.

Энергию Гиббса образования воды, входящей в состав жидкого раствора $\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}(\text{p.})),$ можно представить следующим образом:

$$\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O}(\text{p.})).$$

Поскольку активность растворителя в разбавленном растворе равна $1 - X,$ где X — молярная доля растворенного вещества, можно записать

$$\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) + RT \ln (1 - X).$$

Для малых значений $X,$ т.е. для разбавленных растворов, $\ln(1 - X) \approx -X$ и выполняется соотношение

$$\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})) - RTX, \quad (5.7)$$

т.е. энергия Гиббса образования растворителя в растворе меньше, чем энергия Гиббса образования индивидуального растворителя, на величину $RTX.$ Поэтому на рис. 5.5 линия 3, соответствующая энергии Гиббса образования воды в составе раствора, сдвинута вниз относительно линии 1. Этот сдвиг прямо пропорционален концентрации растворенного вещества.

Замерзание раствора происходит при температуре, при которой энергии Гиббса льда и воды в растворе равны, т.е. в точке пересечения линий 2 и 3. Из рисунка видно, что эта температура ($T_{\text{зам}}^{\text{раствор}}$) ниже температуры замерзания чистой воды (273,15 K).

Из формул (5.5), (5.6) следует, что понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора не зависят от природы частиц растворенного вещества, а зависят только от концентрации раствора и природы растворителя. Как и закон Рауля, эти формулы справедливы лишь для разбавленных растворов.

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей приведены в табл. 5.4.

Явления понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов имеют важное значение как в природе, так и в технике. Например, добавляя к воде некоторые органические вещества, получают *антифризы* — жидкости, замерзающие при температуре значительно ниже $0^\circ\text{C}.$ Таким же образом действуют антигололедные реагенты. Наконец, выплавка чугуна из железной руды существенно облегчается тем, что температура плавления железа понижается при растворении в нем углерода.

Определив экспериментально значения $\Delta T_{\text{зам}}$ или $\Delta T_{\text{кип}}$ раствора, содержащего вещество, масса которого точно известна, можно вычислить его молярную концентрацию, а, следовательно, определить молярную массу вещества.

Таблица 5.4. Криоскопические (K) и эбулиоскопические (E) константы некоторых веществ, $\text{кг} \cdot \text{К}/\text{моль}$

Вещество	K	E	Вещество	K	E
Вода	1,86	0,52	Хлороформ	4,90	3,89
Бензол	5,10	2,57	Анилин	5,87	3,69
Этиловый спирт	1,99	1,16	Камфора	40,0	6,09

Возникновение осмотического давления. Явление *осмоса* возникает тогда, когда раствор и растворитель или два раствора различной концентрации разделяют перегородкой — полупроницаемой мембраной, которая пропускает молекулы растворителя, но не пропускает молекулы растворенного вещества. В результате растворитель самопроизвольно переходит через перегородку из разбавленного раствора или индивидуального растворителя в более концентрированный раствор. Свойствами полупроницаемых мембран обладают многие пленки животного и растительного происхождения. Например, пленка, прилегающая к внутренней стороне яичной скорлупы, пропускает молекулы воды и задерживает молекулы сахара. Мембрана, окружающая клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, растворенных в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности, тогда как белковые молекулы через эту мембрану не проходят и остаются внутри клетки.

Схема, иллюстрирующая осмос, приведена на рис. 5.6. Сосуд разделен перегородкой, проницаемой только для молекул растворителя. В каждую половину сосуда помещен раствор вещества А в растворителе S. В левой половине (I) концентрация растворенного вещества равна C_{A1} , в правой (II) — C_{A2} ; при этом $C_{A1} < C_{A2}$ (см. рис. 5.6, а). Соответственно, концентрация растворителя больше в левой половине сосуда: $C_{S1} > C_{S2}$. Система стремится к равновесию, поэтому растворитель самопроизвольно переходит из той половины сосуда, где его больше, в ту половину сосуда, где его меньше, т. е. из раствора I в раствор II.

Докажем, что переход растворителя из той половины сосуда, где концентрация растворенного вещества меньше (I), в ту половину, где концентрация растворенного вещества больше (II), происходит самопроизвольно. Найдем энергию Гиббса $\Delta G(S)$ перехода растворителя из раствора с концентрацией растворителя C_{S1} в раствор с концентрацией растворителя C_{S2} :

$$\Delta G(S) = \Delta_f G(S2) - \Delta_f G(S1) = \Delta_f G^\circ(S) + RT \ln C_{S2} - \Delta_f G^\circ(S) - RT \ln C_{S1}$$

или

$$\Delta G(S) = RT \ln \frac{C_{S2}}{C_{S1}}. \quad (5.8)$$

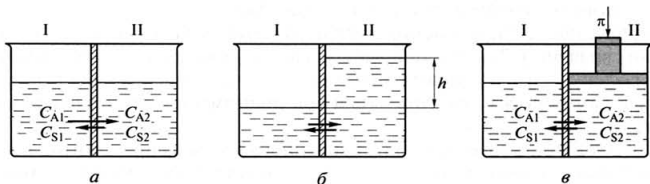


Рис. 5.6. Иллюстрация явления осмоса:

а — состояние системы до начала перехода растворителя; б — состояние системы после того, как столб раствора высотой h уравновесил движущую силу осмоса; в — движущая сила осмоса уравновешена внешним давлением π

Концентрация растворителя C_{s2} меньше, чем C_{s1} , поэтому их отношение меньше единицы. Логарифм этого отношения в уравнении (5.8) отрицательный и, следовательно, отрицательное значение имеет энергия Гиббса перехода растворителя из разбавленного раствора в концентрированный.

В результате перехода растворителя из левой половины сосуда в правую объем раствора в правой половине увеличивается. Процесс продолжается до тех пор, пока давление столба раствора в правой половине сосуда (см. рис. 5.6, б) не уравновесит движущую силу процесса; это давление называют *осмотическим давлением* и обозначают буквой π (см. рис. 5.6, в).

В рассматриваемом случае осмотическое давление может быть вычислено по формуле

$$\pi = (C_{A2} - C_{A1})RT.$$

Если же мембрана отделяет раствор от чистого растворителя, то формула для расчета осмотического давления приобретает вид

$$\pi = CRT, \quad (5.9)$$

где C — концентрация вещества в растворе.

Из уравнения (5.9) следует, что осмотическое давление, создаваемое раствором, тоже не зависит от природы частиц растворенного вещества и определяется только их концентрацией¹.

Осмотическое давление жидкости, заполняющей человеческие эритроциты, при температуре 37 °C (310 K) составляет 7,7 атм. Пока эритроцит находится в изотоничной ему плазме крови, это давление никак себя не проявляет, однако при попадании эритроцита в дистиллированную воду осмотическое давление вызывает разрушение его оболочки (*лизис*). Поэтому все лекарства, предназначенные для прямого введения в кровь, растворяют в *физиологическом растворе*, который имеет такое же осмотическое давление, как плазма крови. Обычно это — 0,9%-й раствор хлорида натрия.

Два раствора, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют *изотоническими*. Если взаимодействуют два раствора с различными осмотическими давлениями, то раствор с большим осмотическим давлением называют *гипертоническим* (раствор II на рис. 5.6); с меньшим осмотическим давлением — *гипотоническим* (раствор I на рис. 5.6).

В природных системах осмотическое давление может достигать довольно больших значений. Так, клеточный сок растений характеризуется осмотическим давлением от 5 до 10 атм, поэтому, например, в дереве под давлением, создаваемым осмосом, растительный сок поднимается от корней до самой верхушки.

Если со стороны более концентрированного раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то растворитель будет перемещаться в обратном направлении — из более концентрированного раствора в менее концентри-

¹ Размерности всех величин в уравнении (5.9) должны относиться к одной системе единиц. Поэтому при использовании Международной системы единиц концентрация C должна быть выражена в молях на кубический метр (моль/м³).

рованный. Такой процесс называют *обратным осмосом*. Его используют для опреснения соленой воды и получения из нее питьевой воды. Мембрана из ацетилцеллюлозы при давлении 100 атм позволяет удалить из морской воды 99 % солей.

Процесс обратного осмоса следует отличать от процесса фильтрования. На очистку фильтрованием направляя жидкость, содержащую взвешенные частицы, т. е. гетерогенную (двухфазную) систему. Обратным осмосом разделяют гомогенные (однородные) системы.

Диализ основан на неодинаковых скоростях диффузии через полупроницаемую мембрану растворенных веществ с различными молекулярными массами. Применяют его для очистки сточных вод, биохимических препаратов, растворов биологически активных веществ и т. д. В медицине диализ используют для лечения отравлений и почечной недостаточности.

5.6. Коллигативные свойства растворов электролитов

В растворах электролитов электролитическая диссоциация приводит к увеличению числа частиц растворенного вещества. Поэтому все коллигативные свойства в этих растворах проявляются сильнее, чем в растворах недиссоциирующих веществ такой же концентрации.

Все уравнения, используемые для расчета коллигативных свойств, можно применять и к растворам электролитов, введя в них поправочный множитель i , называемый *изотоническим коэффициентом*:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = iX,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iKC_m,$$

$$\pi = iCRT.$$

Изотонические коэффициенты растворов важных электролитов различных концентраций измерены экспериментально и приведены в справочниках. В разбавленных растворах изотонические коэффициенты приблизительно равны числу молей ионов, образующихся при диссоциации 1 моля растворимого вещества. Например, изотонический коэффициент 0,01 М раствора хлорида калия равен 1,94 ($i \approx 2$), а 0,01 М раствора сульфата калия — 2,80 ($i \approx 3$).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение понятий «насыщенный раствор», «пересыщенный раствор».
2. Что нужно знать о растворе, чтобы по известной массовой доле растворенного вещества рассчитать: а) мольную долю растворенного вещества в растворе; б) молярность раствора.

3. Почему растворимость газов сильно зависит от давления, а растворимость твердых веществ — практически нет?
4. Почему растворимость веществ зависит от температуры?
5. В каких случаях энтропия системы при растворении увеличивается, в каких — уменьшается?
6. Назовите пять веществ, подвергающихся в растворе электролитической диссоциации.
7. Какой из растворов: 1 М раствор глюкозы или 1 М раствор хлорида кальция — замерзает при более низкой температуре? Почему?
8. Осмотическое давление плазмы крови человека равно 7,7 атм. К чему приложено это давление? Почему оно не разрывает сосуды?

6.1. Основные понятия и определения

Электролитами называют вещества — кислоты, основания и соли, растворы которых проводят электрический ток за счет движения ионов. Электролиты подразделяют на сильные и слабые. *Сильные электролиты* в растворах полностью распадаются на ионы, т.е. их диссоциация носит необратимый характер. В растворах *слабых электролитов* одновременно присутствуют как ионы, так и молекулы растворенного вещества, и между ними устанавливается химическое равновесие. Равновесия в растворах слабых электролитов, как и любые другие, характеризуют константами равновесия, которые могут быть рассчитаны по термодинамическим параметрам (энергиям Гиббса образования) участников реакции.

К сильным электролитам принадлежат гидроксиды щелочных металлов, некоторые неорганические кислоты (соляная, азотная, хлорная и несколько других) и большая часть солей. Слабыми электролитами являются многие неорганические и органические кислоты, большинство гидроксидов металлов, аммиак, органические амины, а также ряд солей переходных металлов (например, хлорид ртути(II) HgCl_2).

Концентрация ионов в растворах сильных электролитов в результате их полной диссоциации существенно больше, чем в растворах слабых электролитов, содержащих то же количество вещества. При высокой концентрации ионов электростатические взаимодействия между ними заметно сказываются на свойствах растворов, поэтому приравнивание активностей ионов к их концентрациям (см. подразд. 2.11, 5.6) не всегда оказывается оправданным.

Активность i -го иона a_i в растворе равна произведению его концентрации C_i на коэффициент активности f_i :

$$a_i = f_i C_i. \quad (6.1)$$

Коэффициенты активности ионов в растворах различной концентрации определяют экспериментально или рассчитывают. При расчете всегда учитывают *ионную силу* раствора μ , которая равна полусумме произведений концентраций C_i всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов Z_i^2 :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2.$$

При малых значениях ионной силы ($\mu \leq 0,01$ моль/л) для расчета коэффициентов активности ионов можно использовать уравнение *Дебая — Хюккеля*:

$$\lg f_i = -0,51 Z_i^2 \sqrt{\mu}.$$

Нетрудно показать, что в пределах применимости уравнения Дебая — Хюккеля значения коэффициентов активности лишь немного меньше единицы, а значит, активности ионов в растворах с низкой ионной силой практически равны их концентрациям.

По мере увеличения ионной силы раствора отличие коэффициентов активности от единицы становится заметнее. Для определения значений f необходимо использовать более сложные формулы или проводить экспериментальные исследования. Установленные опытным путем значения коэффициентов активности многих ионов в растворах с различной ионной силой приведены в справочниках. Их типичные значения находятся в пределах от 0,1 до 4. Например, коэффициент активности иона SO_4^{2-} в 0,033 М растворе Na_2SO_4 равен 0,26, а коэффициент активности иона H^+ в 3 М растворе HCl составляет 2,3.

Равновесие, устанавливающееся при диссоциации слабого электролита, описывают *константой диссоциации* K . Например, для уксусной кислоты



константа диссоциации имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Заменяв в этом выражении активности на равновесные концентрации ионов и молекул, которые принято обозначать формулами соответствующих частиц в квадратных скобках, получим

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.2)$$

Константы диссоциации большого числа слабых электролитов определены экспериментально и приведены в справочниках. Значения некоторых из них даны в табл. 6.1.

Для характеристики процесса диссоциации слабого электролита используют также *степень диссоциации* α — отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества.

Таблица 6.1. Константы диссоциации K слабых кислот и слабых оснований

Основание	K	Кислота	K
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$ (I)	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I)	$5,6 \cdot 10^{-2}$
(II)	$3,0 \cdot 10^{-8}$	(II)	$6,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (I)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	H_3PO_4 (I)	$6,9 \cdot 10^{-3}$
(II)	$1,8 \cdot 10^{-11}$	(II)	$6,2 \cdot 10^{-8}$
(III)	$1,3 \cdot 10^{-12}$	(III)	$4,8 \cdot 10^{-13}$

Например, в растворе уксусной кислоты

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C},$$

где C — исходная концентрация уксусной кислоты.

Очевидно, исходная концентрация равна

$$C = [\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Получим выражение, связывающее константу диссоциации K со степенью диссоциации α слабого электролита. Для этого запишем соотношения

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C,$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{H}^+] = C - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$$

и подставим их в уравнение (6.2), получим

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (6.3)$$

Зная константу диссоциации и исходную концентрацию слабого электролита, степень диссоциации α можно найти из уравнения

$$C\alpha^2 + K\alpha - K = 0. \quad (6.4)$$

При малых значениях степени диссоциации ($\alpha \ll 1$) можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$ и получить приближенные формулы

$$K \approx \alpha^2 C,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (6.5)$$

Соотношение (6.5) называют *законом разбавлений Оствальда*. Из этого соотношения следует, что степень диссоциации слабого электролита уменьшается с увеличением его концентрации и, напротив, увеличивается с ее уменьшением.

В качестве примера рассчитаем степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 в 0,1 М и 0,0001 М растворах. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5,6 \cdot 10^{-4}$.

Для расчета степени диссоциации HNO_2 в 0,1 М растворе используем формулу (6.5):

$$\alpha \approx \sqrt{5,6 \cdot 10^{-4} / 0,1} \approx 0,075.$$

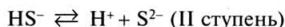
Решая квадратное уравнение (6.4), получаем практически такое же значение $\alpha = 0,072$. Поэтому использование приближенной формулы (6.5) для расчета степени диссоциации азотистой кислоты в 0,1 М растворе вполне оправдано.

В то же время применение приближенной формулы для расчета степени диссоциации азотистой кислоты в 0,0001 М растворе дает лишнее смысла

значение $\alpha \approx 2,4$ ($\sim 240\%$). Разумный результат ($\alpha = 0,87$) получаем только при определении степени диссоциации по уравнению (6.4):

$$\begin{aligned}1 \cdot 10^{-4}\alpha^2 + 5,6 \cdot 10^{-4}\alpha - 5,6 \cdot 10^{-4} &= 0, \\ D &= 5,376 \cdot 10^{-7}, \quad \sqrt{D} = 7,33 \cdot 10^{-4}, \\ \alpha &= (-5,6 \cdot 10^{-4} + 7,33 \cdot 10^{-4}) / (2 \cdot 10^{-4}) = 0,87.\end{aligned}$$

Слабые многоосновные кислоты и слабые многокислотные гидроксиды металлов диссоциируют ступенчато. Например, сероводородная кислота отщепляет ионы водорода последовательно, или, как говорят, диссоциирует в две ступени:

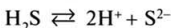


Каждая ступень диссоциации характеризуется собственной *ступенчатой константой диссоциации*, при этом вторая константа диссоциации обычно значительно (в 10^3 — 10^5 раз) меньше первой, третья меньше второй и т. д. Для сероводородной кислоты, например, первая и вторая константы диссоциации имеют следующие значения:

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

Суммарный процесс



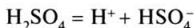
описывается *полной константой диссоциации*

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

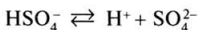
которая, как нетрудно проверить, равна произведению ступенчатых констант K_1 и K_2 :

$$K = K_1 K_2 = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} = 7,2 \cdot 10^{-23}.$$

Существуют электролиты, которые по первой ступени диссоциируют полностью, т. е. являются сильными, а последующие ступени их диссоциации обратимые. Примером является серная кислота H_2SO_4 . Образование гидросульфат-ионов в ее водных растворах протекает необратимо



а между гидросульфат- и сульфат-ионами устанавливается равновесие



Этот процесс описывается константой диссоциации по второй ступени

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесие процесса диссоциации, как и любое другое равновесие, подчиняется принципу Ле Шателье. Уменьшение или увеличение концентраций продуктов диссоциации или исходных веществ смещает равновесие, но не изменяет константу диссоциации. Влияние температуры на равновесие диссоциации слабого электролита определяется энтальпией этого процесса. Энтальпии диссоциации большинства слабых электролитов не превышают нескольких килоджоулей, поэтому константа диссоциации и степень диссоциации от температуры зависят слабо. Исключением является вода, диссоциация которой заметно усиливается при повышении температуры. Влияние давления на диссоциацию проявляется только при очень больших его значениях.

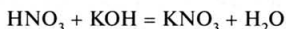
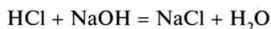
6.2. Кислоты и основания

Первые представления о кислотах и основаниях основывались на опыте. К кислотам относили вещества, которые обладали кислым вкусом, хорошей растворяющей способностью и окрашивали лакмус в красный цвет. Основания узнавали по способности растворять серу и масла, изменять цвет лакмуса с красного на синий и главное — нейтрализовать действие кислот. Однако такая классификация не объясняла кислотных и основных свойств соединений.

Представления С.Аррениуса о диссоциации электролитов (1887 г.) стали основой для создания теории кислот и оснований, которая помогла объяснить причины общности свойств тех и других и позволила количественно описать эти свойства с использованием таких величин, как степень диссоциации и константа диссоциации.

Теория Аррениуса. Согласно теории Аррениуса *кислота* — это водородсодержащее соединение, при диссоциации которого в водном растворе образуются ионы водорода H^+ и анионы; *основание* — это гидроксидсодержащее соединение, при диссоциации которого в водном растворе образуются гидроксид-ионы OH^- и катионы. Для объяснения основных свойств аммиака, молекула которого не содержит гидроксогруппы, С.Аррениус предположил, что в результате его взаимодействия с водой образуется слабое основание NH_4OH , диссоциирующее с образованием ионов NH_4^+ и OH^- .

При взаимодействии растворов кислоты и основания протекает реакция нейтрализации, в результате которой образуются соль и вода, а кислота и основание исчезают. Если реакция нейтрализации протекает между сильной кислотой и сильным основанием, например:

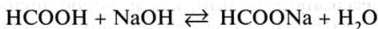


то она по сути представляет собой реакцию ионов водорода с гидроксид-ионами:

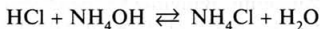


Поэтому тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля любой сильной одноосновной кислоты любым сильным основанием имеет одно и то же значение, равное 56,8 кДж.

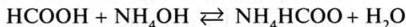
При взаимодействии слабых кислот с сильными основаниями



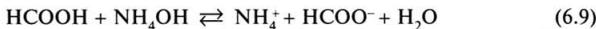
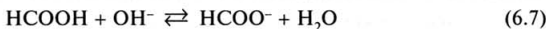
сильных кислот со слабыми основаниями



а также слабых кислот со слабыми основаниями

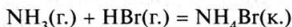
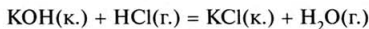


записанные в ионном виде реакции, представляют собой разные процессы:



Соответственно, они сопровождаются различными тепловыми эффектами, которые можно вычислить с использованием закона Гесса по значениям энтальпии реакции (6.6) и энтальпии диссоциации слабой кислоты или (и) слабого основания. Поскольку в уравнениях реакций (6.7)—(6.9) как слева, так и справа имеется слабый электролит, эти и подобные процессы являются обратимыми, хотя их равновесие почти всегда смещено в сторону продуктов реакции.

По мере развития химии растворов появились факты, которые теория Аррениуса объяснить не могла. Во-первых, было обнаружено, что в растворе аммиака соединения NH_4OH не существует. Во-вторых, определения кислоты и основания в теории Аррениуса подходят лишь для растворов. Однако кислотно-основные взаимодействия, т. е. реакции, похожие на реакции нейтрализации, протекают и в отсутствие растворителя, например в твердой и газовой фазе:



Поэтому в современной химии часто обращаются к более общим теориям, которые трактуют понятия кислот и оснований гораздо шире. К таким теориям относятся протолитическая теория Бренстеда и Лоури, а также электронная теория Льюиса.

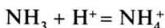
Теория Бренстеда и Лоури. В 1923 г. независимо друг от друга И. Бренстед в Дании и Т. Лоури в Великобритании предложили следующие определения кислоты и основания: всякая частица (молекула или ион), способная отдавать протон, является *кислотой*, а всякая частица, способная принимать протон, — *основанием*. Частицы, способные как отдавать, так и принимать протон, называют в теории Бренстеда — Лоури *амфолитами*.

Определение кислоты как донора протона в рамках теории Бренстеда — Лоури очень похоже на определение Аррениуса. Различие заключается только в том, что кислота по Бренстеду сохраняет свои свойства и в отсутствие растворителя, т. е. хлороводород HCl является кислотой потому, что способен отдавать ион H^+ (протон), а не потому, что диссоциирует в водном растворе с его образованием. Отличия в определении основания более существенны. Согласно теории Бренстеда — Лоури в состав основания не обязательно должна входить гидроксидная группа. Ион OH^- является лишь частным примером основания, наряду с такими частицами, как аммиак NH_3 , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, фосфин PH_3 , сульфид-ион S^{2-} .

В рамках теории Бренстеда — Лоури каждой кислоте отвечает сопряженное с ней основание, которое образуется при потере кислотой протона, и соответственно каждому основанию — сопряженная с ним кислота, которая возникает при присоединении основанием протона:



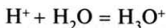
Например, кислоте HCl отвечает сопряженное основание — ион Cl^- ; с основанием NH_3 сопряжена кислота NH_4^+ :



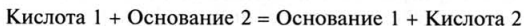
Таким образом, кислотами и основаниями по Бренстеду — Лоури могут быть не только нейтральные молекулы, но и заряженные частицы — ионы.

Кислота является сильной, если легко отдает протон; основание — напротив, если прочно его удерживает. Поэтому чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание; и наоборот, чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное с ней основание. Так, хлороводородная кислота HCl намного более сильная, чем циановодородная HCN , а ион Cl^- — гораздо более слабое основание, чем ион CN^- .

Свободные ионы водорода в растворе существовать не могут. Они соединяются с любыми частицами, содержащими неподеленные электронные пары. Например, в водных растворах ионы H^+ полностью связываются с молекулами воды:



поскольку константа равновесия этой реакции равна 10^{200} . Поэтому согласно теории Бренстеда — Лоури в кислотно-основных взаимодействиях обязательно участвуют две пары сопряженных кислот и оснований: кислота отдает протон, превращаясь в сопряженное с ней основание, а основание, присоединив протон, становится сопряженной с ним кислотой:

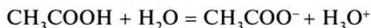


Реакции переноса протона от кислоты к основанию называют *протоли- тическими*, а сам процесс переноса протона — *протолизом*. Например, ней- трализация водного раствора сильной кислоты сильным основанием заклю- чается в переносе протона от иона гидроксония, который является кислотой, к гидроксид-иону — основанию:

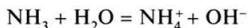


В результате образуются новое основание и новая кислота, сопряженные с исходными. В реакции (6.10) этими основанием и кислотой оказываются молекулы растворителя — воды. Напомним, что в теории Аррениуса при нейтрализации кислота и основание исчезают.

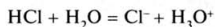
Как протолитические реакции в теории Бренстеда — Лоури рассматриваются процессы диссоциации кислот и оснований. Растворитель, например вода, является их непосредственным участником — основанием, которое принимает протон кислоты:



или кислотой, которая передает протон основанию:

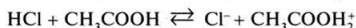


Поскольку растворитель — непосредственный участник процесса диссоциации кислот и оснований, наблюдаемая сила последних зависит от его природы. Например, в водном растворе хлороводород является сильной кислотой, потому что вода будучи существенно более сильным, чем ион Cl^- , основанием необратимо отнимает протоны у молекул HCl , из-за чего протолитическая реакция



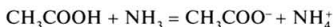
протекает до конца.

В безводной уксусной кислоте, способность молекул которой присоединять протоны существенно меньше, чем молекул воды, хлороводород оказывается слабой кислотой, поскольку реакция

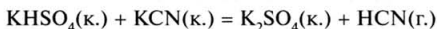


обратима, причем равновесие ее смещено влево ($K < 1$).

Если же растворитель связывает ионы водорода прочнее, чем вода, сила кислот в нем, наоборот, возрастает. Например, в жидком аммиаке уксусная кислота ведет себя как сильная, т. е. диссоциирует полностью:

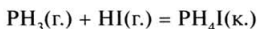


Переход протона от кислоты к основанию, т. е. протолитическая реакция, может происходить не только в жидкой, но и в твердой или газовой фазе. Например, при растирании смеси кристаллических гидросульфата калия и цианида калия происходит реакция



в которой ион HSO_4^- играет роль кислоты, а ион CN^- — роль основания.

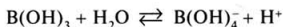
В реакции взаимодействия газообразных фосфина и иодоводорода



иодоводород является кислотой, а фосфин — основанием.

Теория кислот и оснований Льюиса. Кислотный характер веществ не всегда обусловлен их способностью отдавать протоны. Например, кислая сре-

да водного раствора борной кислоты обусловлена не отщеплением протона от молекулы $B(OH)_3$, а тем, что эта молекула отрывает гидроксид-ион от молекулы воды:



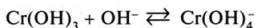
Такой процесс не считается кислотным ни в теории Аррениуса, ни в теории Бренстеда — Лоури.

Для объяснения кислотных свойств подобных соединений используют теорию Льюиса, согласно которой *кислоты* — это молекулы или ионы, которые при образовании ковалентной связи принимают пару электронов, т.е. являются акцепторами электронной пары, а *основания* — это частицы, которые при образовании ковалентной связи отдают пару электронов, т.е. являются ее донорами.

В соответствии с представлениями Льюиса кислотно-основными являются следующие реакции:

<i>Кислота</i>		<i>Основание</i>		<i>Продукт</i>
$\square H^+$	+	$:OH^-$	$\rightarrow$	H_2O
$\square B(OH)_3$	+	$:OH^-$	$\rightarrow$	$B(OH)_4^-$
$\square BF_3$	+	$:NH_3$	$\rightarrow$	F_3BNH_3
$\square \square TiCl_4$	+	$2:Cl^-$	$\rightarrow$	$TiCl_6^{2-}$
$\square \square Ag^+$	+	$2:NH_3$	$\rightarrow$	$Ag(NH_3)_2^+$

Кислотные свойства амфотерных гидроксидов, т.е. их растворение в щелочах, также объясняют по механизму кислотности Льюиса, например:



Недостатком теории Льюиса является то, что она не позволяет количественно оценить силу кислот и оснований.

6.3. Ионное произведение воды

Вода как слабый электролит незначительно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- :



Выше было отмечено, что в действительности свободный ион H^+ в водных растворах не существует. Он присоединяется к молекулам воды, образуя сложные ионы состава H_3O^+ , $H_5O_2^+$ и т.д. Однако в уравнениях реакций гидратированный ион водорода для краткости почти всегда обозначают символом H^+ .

Константа равновесия реакции (6.11) равна произведению активностей ионов H^+ и OH^- (активность воды равна единице):

$$K_b = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}.$$

Эту константу называют *ионным произведением воды*. При стандартных условиях $K_b = 10^{-14}$, т.е. равновесие (6.11) сильно смещено влево. Поэтому активности ионов можно считать равными их равновесным концентрациям, так что

$$K_b = [H^+][OH^-]. \quad (6.12)$$

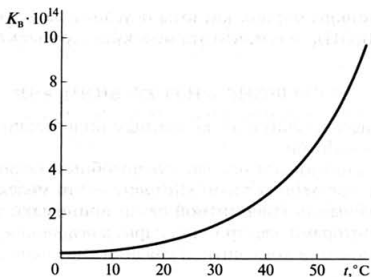


Рис. 6.1. Зависимость ионного произведения воды K_b от температуры

Ионное произведение воды зависит от температуры (рис. 6.1), но не зависит от концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе. Зависимость от температуры определяется энтальпией реакции (6.11), которая, как нетрудно увидеть, является обратной по отношению к реакции нейтрализации (6.6). Энтальпия реакции нейтрализации равна $-56,8$ кДж/моль, следовательно, энтальпия диссоциации воды равна $+56,8$ кДж/моль, т.е. диссоциация воды является сильноэндотермическим процессом. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие диссоциации воды (6.11) вправо, т.е. увеличивает константу K_b , а понижение, напротив, смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул воды и уменьшает константу K_b .

Значение ионного произведения воды 10^{-14} , которое обычно используют в расчетах, соответствует строго температуре 25°C . При температуре 0°C ионное произведение воды на порядок меньше, а при 60°C — на порядок больше этого значения (см. рис. 6.1).

Постоянство произведения концентраций, а точнее — активностей ионов H^+ и OH^- соблюдается во всех водных системах. Поэтому в растворах кислот концентрация ионов водорода больше, а концентрация гидроксид-ионов меньше, чем в воде. В растворах оснований, наоборот, вследствие увеличения концентрации ионов OH^- концентрация ионов H^+ оказывается меньше, чем в воде.

В теории Бренстеда—Лоури процесс диссоциации воды представляет собой реакцию *автопротолиза* — переноса протона между двумя одинаковыми молекулами:



Эта реакция является обратной по отношению к реакции нейтрализации (6.10).

6.4. Водородный показатель

Концентрация ионов H^+ в водных растворах может изменяться примерно от 10 моль/л (концентрированная соляная кислота) до 10^{-15} моль/л (концентрированные растворы щелочей), т.е. в десятки тысяч триллионов раз. Вы-

числения с такими сильно различающимися значениями громоздки и неудобны. Поэтому концентрации ионов H^+ заменяют логарифмическими величинами, или так называемым водородным показателем.

Водородный показатель pH представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе¹:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

При расчете pH не очень концентрированных (~1 М и менее) растворов вместо активности ионов H^+ используют их равновесную концентрацию, тогда

$$pH \approx -\lg[H^+].$$

Например, при расчете pH 0,1 М раствора HCl без учета отличия активности от концентрации получаем pH 1, а с учетом отличия — pH 1,1. В расчетах, не требующих высокой точности, такое отличие вполне допустимо.

Активность гидроксид-ионов OH^- в растворе также принято приводить в логарифмическом виде и обозначать²

$$pOH = -\lg a_{OH^-},$$

приближенно

$$pOH \approx -\lg[OH^-].$$

В отличие от концентраций ионов H^+ и OH^- , значения pH и pOH изменяются в небольшом интервале: от -1 до 15 (а чаще от 0 до 14). При этом изменению концентрации ионов в 10 раз соответствует изменение pH (pOH) раствора на единицу.

Логарифмирование выражения (6.12) дает

$$pH + pOH = -\lg K_b = pK_b,$$

при температуре 25 °С

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14.$$

В воде и *нейтральных растворах*, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, выполняется соотношение: pH = pOH. При температуре 25 °С pH нейтрального раствора равен 7; при 0 °С — 7,47 (pH + pOH = 14,94); при 80 °С — 6,3 (pH + pOH = 12,6).

Водные растворы, в которых концентрация ионов водорода больше, чем концентрация гидроксид-ионов, называют *кислыми*. Значения pH этих растворов при температуре 25 °С меньше 7.

Растворы, в которых концентрация ионов OH^- больше, чем концентрация ионов водорода, считают *щелочными*; при 25 °С значения pH этих растворов больше 7.

¹ Обозначение pH произошло от немецкого слова Potenz (математическая степень) и химического знака водорода H.

² Символ «р» часто используют для обозначения отрицательных десятичных логарифмов очень больших или очень маленьких чисел, в частности констант диссоциации слабых электролитов: $pK = -\lg K$.

Приближенно значение рН водного раствора можно определить с помощью индикаторов. *Индикаторы* — это вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Например, метиловый оранжевый при рН < 3,1 имеет красный цвет, при рН > 4,4 — желтый; лакмус при рН < 6 красный, при рН > 8 — синий и т.д. Широко применяют универсальный индикатор, который при изменении рН от 1 до 10 меняет свой цвет от красного через желтый и зеленый до сине-фиолетового. Более точно значение рН можно определить с помощью специальных приборов — рН-метров.

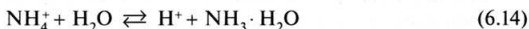
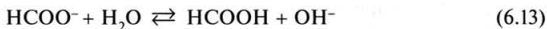
Ниже приведены значения рН некоторых природных жидкостей:

Желудочный сок	1,0—2,0
Лимонный сок	2,0—3,0
Дождевая вода	5,5—6,0
Молоко	6,6—6,9
Плазма крови	7,4
Вода океанов	8,0

6.5. Гидролиз солей

Как показывает опыт, растворы солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, например NaCl, KNO₃, CsBr, имеют нейтральную или близкую к нейтральной среду. Однако если в состав соли входит катион слабого основания (NH₄NO₃, AlCl₃), анион слабой кислоты (NaHCOO, KCN, Na₂CO₃) или и тот, и другой (NH₄HCOO, NH₄CN), среда раствора соли оказывается кислой или щелочной. При этом очевидно, что поскольку ионы H⁺ и OH⁻ при диссоциации солей не образуются, появление их в растворе является результатом реакции катиона или (и) аниона соли с водой. Реакции ионов соли с водой называют *гидролизом*.

Вспомним, что реакции нейтрализации слабых кислот и слабых оснований (см. уравнения (6.7), (6.8)) являются обратимыми, т.е. при их протекании образуются равновесные смеси, содержащие как продукты реакции (ионы соли и воду), так и исходные вещества (кислоту и основание). Поскольку состояние равновесия может быть достигнуто с любой стороны, записав реакции (6.7) и (6.8) в обратном направлении:



получим уравнения взаимодействия ионов соли с водой, т.е. их гидролиза. Таким образом, гидролиз — это процесс, обратный нейтрализации, в результате которого происходит образование ионов H⁺ или OH⁻, изменяющее рН среды растворов солей.

Реакция нейтрализации сильного основания сильной кислотой сводится к взаимодействию ионов водорода и гидроксид-ионов (см. уравнение реакции (6.6)). Поэтому обратный ей процесс представляет собой реакцию диссоциации воды (6.11), а не гидролиз ионов соли. Устанавливающиеся при этом концентрации ионов H⁺ и OH⁻ не зависят от того, какая именно соль сильно-

го основания и сильной кислоты находится в растворе, а определяются только диссоциацией воды при данной температуре. Иначе говоря, соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу в растворах не подвергаются.

Для реакции гидролиза можно записать константу равновесия, которую называют *константой гидролиза*; например, для уравнений (6.13) и (6.14):

$$K_r = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]},$$

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Количественной характеристикой гидролиза является также *степень гидролиза* h , представляющая собой отношение числа гидролизированных ионов к общему числу ионов данного типа в растворе. Степень гидролиза связана с константой гидролиза и исходной концентрацией C ионов соотношением, аналогичным (6.3):

$$K_r = \frac{h^2 C}{1 - h}. \quad (6.15)$$

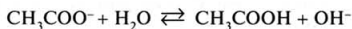
При малом значении h ($h \ll 1$) выражение (6.15) можно привести к виду

$$h \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}.$$

Отсюда следует, что разбавление раствора увеличивает степень гидролиза. В концентрированных растворах, напротив, гидролиз ионов протекает в меньшей степени.

Гидролиз — эндотермический процесс¹, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье возрастание температуры увеличивает константу гидролиза, а понижение температуры — уменьшает.

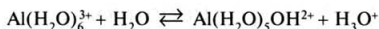
В теории Бренстеда—Лоури гидролиз рассматривают как протолитическую реакцию между ионом соли и водой. При этом изменение концентрации ионов H^+ в растворе происходит тогда, когда гидратированный катион-кислота или анион-основание способны конкурировать за протон с водой. Например, анион CH_3COO^- (анион слабой кислоты) в рамках теории Бренстеда—Лоури довольно сильное основание, способное отщеплять протон от молекул воды:



В отсутствие такой конкуренции гидролиз не происходит и концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов в растворе определяются только диссоциацией воды. Например, хлорид-ион Cl^- как анион сильной кислоты не может конкурировать с молекулами H_2O за ион H^+ , поэтому в протолитическое взаимодействие он не вступает, т.е. не гидролизуется.

¹ Гидролиз — реакция, обратная реакции нейтрализации, а нейтрализация — экзотермический процесс.

Что касается катионов, то в растворах они гидратированы, т.е. находятся в окружении молекул воды. Между положительно заряженным катионом и протонами молекул гидратной оболочки возникают силы отталкивания, в результате чего облегчается отрыв иона H^+ от молекулы гидратной оболочки и перенос его к молекулам воды-растворителя. Гидратированный катион при этом проявляет свойства кислоты:

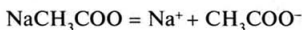


Чем меньше катион и чем больше его положительный заряд, тем легче отщепляется протон от гидратной оболочки катиона и тем в большей степени идет гидролиз.

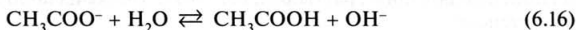
Катионы сильных оснований, например ион Na^+ , имеют маленький заряд и большой радиус, поэтому отщеплять протон от своей гидратной оболочки не могут, а значит, не участвуют в протолитических реакциях с молекулами растворителя.

Рассмотрим различные случаи гидролиза более подробно.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз аниона). При растворении в воде подобной соли, например ацетата натрия $NaCH_3COO$, в растворе образуются, в частности, ионы Na^+ и CH_3COO^- :



Катион натрия с молекулами воды не взаимодействует, так как соответствующее ему основание $NaOH$ является сильным. Анион слабой кислоты CH_3COO^- обратимо отщепляет от воды протон и образует уксусную кислоту и гидроксид-ионы:



В результате реакции (6.16) концентрация ионов OH^- в растворе увеличивается и среда раствора соли становится щелочной.

Константа гидролиза иона CH_3COO^- описывается выражением

$$K_r = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}.$$

Умножив числитель и знаменатель последнего выражения на концентрацию ионов H^+ , получаем формулу, которая связывает константу гидролиза K_r с ионным произведением воды K_b и константой диссоциации K_d слабой кислоты, образующей соль:

$$K_r = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_b}{K_d}. \quad (6.17)$$

Константа диссоциации уксусной кислоты K_d равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, следовательно, константа гидролиза ацетат-иона при температуре $25^\circ C$ составляет

$$K_r = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Из выражения (6.17) следует, что чем меньше значение K_a , т.е. чем слабее кислота, образующая соль, тем больше значение K_r и тем в большей степени равновесие гидролиза смещено вправо.

Используя значение константы гидролиза, рассчитаем pH раствора ацетата натрия с концентрацией C . Очевидно, что исходная концентрация ионов CH_3COO^- в этом растворе также равна C .

Из уравнения реакции (6.16) следует, что $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - [\text{OH}^-]$, тогда

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]}. \quad (6.18)$$

Расчет концентрации ионов OH^- с использованием формулы (6.18) сводится к решению квадратного уравнения

$$[\text{OH}^-]^2 + K_r[\text{OH}^-] - K_r C = 0. \quad (6.19)$$

Однако уравнение (6.19) используют очень редко, поскольку значения констант гидролиза анионов слабых кислот (в том числе и ацетат-ионов) указывают на то, что равновесие реакций их гидролиза сильно смещено влево. Концентрация гидроксид-ионов в растворах солей, содержащих анионы слабых кислот, оказывается пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией соли C и в знаменателе выражения (6.18) ею можно пренебречь:

$$K_r \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C},$$

откуда

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_r C} \approx \sqrt{\frac{K_b C}{K_a}}. \quad (6.20)$$

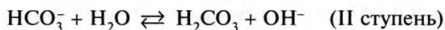
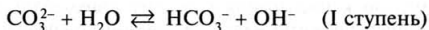
Для 0,1 М раствора NaCH_3COO по формуле (6.20) получим

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 0,74 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,74 \cdot 10^{-5} = 5,13,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,13 = 8,87.$$

Если соль образована катионами сильного основания и анионами многоосновной слабой кислоты, как, например, карбонат натрия Na_2CO_3 , то гидролиз аниона такой соли идет ступенчато:



Каждой ступени соответствует своя константа гидролиза:

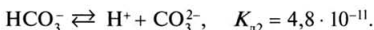
$$K_{r1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \quad K_{r2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Умножив числитель и знаменатель в выражениях для констант гидролиза на концентрацию ионов H^+ , получим формулы для расчета K_{r1} и K_{r2} :

$$K_{r1} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}2}}, \quad (6.21)$$

$$K_{r2} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}1}}, \quad (6.22)$$

где $K_{\text{д}1}$, $K_{\text{д}2}$ — константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступени соответственно:



Обратим внимание, что константа гидролиза по *первой* ступени связана с константой диссоциации по *последней* ступени, а константа гидролиза по *последней* ступени — с константой диссоциации по *первой* ступени.

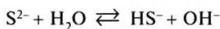
Подставив значения $K_{\text{д}1}$ и $K_{\text{д}2}$ в уравнения (6.21) и (6.22), получим, что константы гидролиза карбонат-иона по первой и второй ступеням равны $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,2 \cdot 10^{-8}$ соответственно, т. е. различаются примерно в 10^4 раз. Следовательно, большая часть ионов OH^- , определяющих pH раствора Na_2CO_3 , образуется на первой ступени гидролиза аниона CO_3^{2-} . Гидролиз по второй ступени протекает лишь в незначительной степени и заметного количества ионов OH^- не добавляет. Поэтому при расчете pH растворов карбоната натрия и других солей многоосновных кислот достаточно учитывать только первую ступень гидролиза.

При расчете концентрации ионов OH^- в растворах солей с анионами очень слабых кислот, например сульфида натрия Na_2S , следует пользоваться полной формулой (6.19), а не сокращенной (6.20).

Значение константы гидролиза сульфид-иона по первой ступени

$$K_{r1} = \frac{K_{\text{в}}}{K_2} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-15}} = 8,3$$

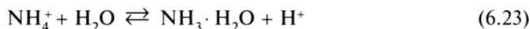
указывает на смещение равновесия



в сторону продуктов реакции.

Следовательно, концентрация ионов OH^- в знаменателе выражения (6.18) не является пренебрежимо малой величиной по сравнению с концентрацией соли. В 0,1 М растворе сульфида натрия Na_2S концентрация $[\text{OH}^-]$ равна 0,099 моль/л. Расчет pOH этого раствора дает значение 1,01, тогда pH равен 12,99.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз катиона). В реакции гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (NH_4NO_3 , AlCl_3), участвует катион, например:



Как видно, в растворах появляются дополнительные ионы H^+ и среда растворов становится кислой. Запишем выражения для констант гидролиза ионов NH_4^+ и Al^{3+} по первой ступени:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$K_{r1} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]}.$$

Умножая числители и знаменатели на концентрацию ионов OH^- :

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]},$$

$$K_{r1} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]},$$

приведем эти выражения к виду

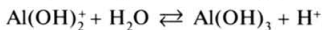
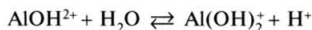
$$K_r = \frac{K_b}{K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})},$$

$$K_{r1} = \frac{K_b}{K_d(\text{AlOH}^{2+})},$$

где $K_d(\text{AlOH}^{2+})$ — константа диссоциации слабого основания $\text{Al}(\text{OH})_3$ по третьей (последней) ступени.

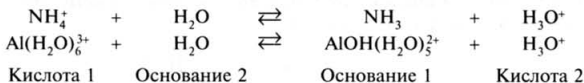
Значения констант гидролиза $K_r(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$ и $K_{r1}(\text{Al}^{3+}) = 7,9 \cdot 10^{-6}$ свидетельствуют о том, что равновесия реакций (6.23) и (6.24) сильно смещены влево, т.е. гидролизу в растворах подвергается только незначительная часть ионов NH_4^+ и Al^{3+} .

Для катиона алюминия можно записать не только первую ступень гидролиза, но и две последующие:



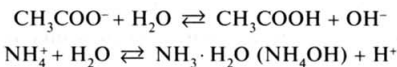
Однако соответствующие этим процессам константы равновесия значительно меньше, чем $K_{г1}$, поэтому ни вторая, ни третья ступени гидролиза не оказывают заметного влияния на pH растворов солей многокислотных оснований.

В рамках теории Бренстеда—Лоури гидролиз катиона слабого основания рассматривается как протолитическое равновесие между двумя парами сопряженных кислот и оснований



Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой.

В качестве примера растворимых солей слабых оснований и слабых кислот рассмотрим соли аммония NH_4HCOO , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и NH_4CN . В растворах этих солей оба иона взаимодействуют с водой, например:

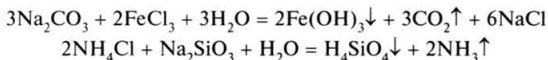


Значения pH растворов солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, определяются тем, какой из процессов гидролиза — аниона или катиона — преобладает, т. е. соотношением констант диссоциации кислоты и основания. При примерном равенстве констант диссоциации кислоты и основания гидролиз катиона и аниона протекает в одинаковой степени, поэтому среда раствора такой соли, например ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, нейтральная ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Если константа диссоциации кислоты, образующей соль, больше, чем константа диссоциации образующего соль основания, гидролиз катиона протекает сильнее, чем гидролиз аниона. Среда раствора такой соли, например формиата аммония NH_4HCOO , кислая ($K_a(\text{HCOOH}) = 1,78 \cdot 10^{-4} > K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$). Если же константа диссоциации кислоты меньше, чем константа диссоциации основания, то преобладает процесс гидролиза аниона. Например, водный раствор цианида аммония NH_4CN имеет щелочную среду ($K_a(\text{HCN}) = 6,16 \cdot 10^{-10} < K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$).

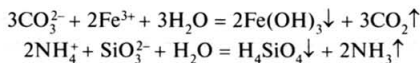
Необратимый (полный) гидролиз солей. Соли, образованные чрезвычайно слабыми, нерастворимыми или летучими кислотами и основаниями, при контакте с водой необратимо гидролизуются, например:



При попытке получения таких солей по обменным реакциям образуются соответствующие им слабые основания и слабые кислоты или продукты их распада, например:



или в ионно-молекулярном виде



6.6. Буферные растворы

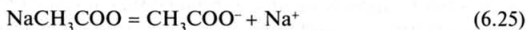
Растворы, водородный показатель (рН) которых незначительно изменяется при разбавлении или при добавлении к ним сильной кислоты или сильного основания, называют *буферными*. Буферные растворы, или буферные системы, могут быть:

- смесью растворов слабой кислоты и ее соли; например, CH_3COOH и NaCH_3COO ;
- смесью растворов слабого основания и его соли; например, NH_3 и NH_4Cl ;
- смесью растворов двух солей многоосновной кислоты, анионы которых содержат различное число атомов водорода; например, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

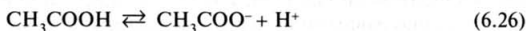
Примеры используемых на практике буферных растворов приведены в табл. 6.2.

Водородный показатель (рН) буферного раствора можно рассчитать, зная концентрации составляющих его веществ. Покажем, как это сделать на примере ацетатного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту с концентрацией C_k и ее соль, например ацетат натрия, с концентрацией C_c .

Ацетат натрия является сильным электролитом и полностью распадается на ионы:



Уксусная кислота — слабый электролит, процесс ее диссоциации обратим



и характеризуется соответствующей константой

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (6.27)$$

Из уравнения (6.27) следует, что концентрация ионов водорода в ацетатном буферном растворе определяется соотношением равновесных концентраций уксусной кислоты и ацетат-ионов.

Равновесная концентрация недиссоциированной уксусной кислоты в растворе в соответствии с уравнением реакции (6.26) равна

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_k - [\text{H}^+]. \quad (6.28)$$

Таблица 6.2. Распространенные буферные растворы и значения их pH при равных концентрациях компонентов и температуре 25 °C

Буферный раствор	Компоненты*	pH
Ацетатный	CH_3COOH , NaCH_3COO	4,74
Гидрокарбонатный	H_2CO_3 , NaHCO_3	6,35
Фосфатный	NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4	6,87
Аммиачный	NH_3 , NH_4Cl	9,25
Карбонатный	NaHCO_3 , Na_2CO_3	10,12

* Можно использовать соли с другими катионами (например, KCH_3COO вместо NaCH_3COO) и анионами (например, NH_4NO_3 вместо NH_4Cl).

Равновесная концентрация ацетат-ионов складывается из концентрации ионов CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации кислоты, и концентрации ионов CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации соли (см. уравнение (6.25)). Первое слагаемое, как следует из уравнения (6.26), равно концентрации ионов $[\text{H}^+]$, а второе — исходной концентрации соли C_c , тогда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_c + [\text{H}^+]. \quad (6.29)$$

Уксусная кислота является слабым электролитом, так что степень ее диссоциации обычно невелика. В присутствии ионов CH_3COO^- равновесие (6.26) смещается в сторону недиссоциированных молекул CH_3COOH , в результате чего концентрация ионов H^+ в смеси уксусной кислоты и ее соли становится меньше, чем в растворе кислоты той же концентрации. Поэтому в выражениях (6.28) и (6.29) величиной $[\text{H}^+]$ можно пренебречь и принять равновесные концентрации уксусной кислоты и ацетат-ионов в буферном растворе приблизительно равными исходным концентрациям кислоты и соли:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &\approx C_k, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &\approx C_c. \end{aligned}$$

Подставив в формулу (6.27) вместо равновесных концентраций $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ величины C_k и C_c , получим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_d \frac{C_k}{C_c}, \\ \text{pH} &= -\lg K_d - \lg \frac{C_k}{C_c} = \text{p}K_d - \lg \frac{C_k}{C_c}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Формулу (6.30) используют для расчета pH всех буферных растворов, приготовленных из слабой одноосновной кислоты и ее соли.

Для расчета pH буферных систем, содержащих слабое основание и его соль, например аммиачного буферного раствора, можно получить аналогичные выражения

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{л}} \frac{C_o}{C_c},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{л}} + \lg \frac{C_o}{C_c}, \quad (6.31)$$

где C_o , C_c — исходная концентрация основания и его соли соответственно; $K_{\text{л}}$ — константа диссоциации слабого основания.

При равных концентрациях в буферных растворах кислоты и ее соли или основания и его соли выполняются соотношения

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д(к)}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{д(о)}},$$

где $K_{\text{д(к)}}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $K_{\text{д(о)}}$ — константа диссоциации слабого основания.

Эти соотношения можно использовать для экспериментального определения констант диссоциации слабых кислот и слабых оснований.

Из уравнений (6.30) и (6.31) следует, что значение pH буферного раствора не должно изменяться при разбавлении раствора, поскольку отношение концентраций кислоты и соли $C_{\text{к}}/C_{\text{с}}$ или основания и соли C_o/C_c при этом остается постоянным.

Поясним механизм действия буферного раствора. Для этого вычислим, как изменится pH ацетатного буферного раствора, в 1 л которого содержится 1 моль CH_3COOH и 1 моль NaCH_3COO , в результате добавления к нему 0,1 моля сильного основания NaOH или 0,1 моля сильной кислоты HCl .

При добавлении сильного основания гидроксид-ионы свяжут часть ионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты, в слабый электролит — воду, и равновесие (6.26) сместится вправо. При этом равновесная концентрация кислоты в растворе уменьшится на 0,01 моль/л:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к}} - 0,01.$$

Равновесная концентрация ацетат-ионов увеличится на это же значение:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{с}} + 0,01.$$

В результате pH полученного раствора будет равен

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{л}} - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 4,75 - \lg \frac{1-0,1}{1+0,1} = 4,84.$$

Обратим внимание, что найденное значение 4,84 отличается от исходного значения 4,75 только на 0,09 единицы pH. Для сравнения: добавление такого же количества сильного основания к 1 л воды изменит pH от 7 до примерно 13, т.е. на 6 единиц.

При введении в 1 л буферного раствора 0,1 моля сильной кислоты ионы H^+ , образующиеся при ее диссоциации, свяжутся с имеющимися в растворе ацетат-ионами CH_3COO^- в молекулы CH_3COOH , в результате чего

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\kappa} + 0,01,$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{с}} - 0,01,$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 4,75 - \lg \frac{1+0,1}{1-0,1} = 4,66.$$

В этом случае pH раствора уменьшится на 0,09 единицы pH. Введение такого же количества сильной кислоты в 1 л воды изменит pH от 7 до примерно 1.

Из приведенных данных следует, что добавление в буферный раствор 0,01 моля сильной кислоты или 0,01 моля сильного основания мало изменяет его pH. Если учесть, что точность измерения pH обычно составляет $\pm 0,05$, подобные изменения окажутся почти незаметными.

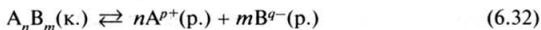
Разумеется, если добавлять в буферный раствор большее количество щелочи или кислоты, pH изменится сильнее. Число молей кислоты или щелочи, вызывающее изменение pH 1 л буферного раствора на единицу, называют *буферной емкостью* раствора.

Буферные растворы используют для калибровки pH-метров, а также в качестве среды при проведении химических и биохимических реакций, в ходе которых нужно поддерживать постоянное значение pH.

Природные буферные системы обеспечивают постоянные концентрации ионов H^+ и OH^- в природных водах, почвах, а также внутри- и внеклеточных жидкостях живых организмов. Например, значение pH плазмы крови, равное 7,4, поддерживается благодаря гидрокарбонатной и фосфатной буферным системам, а также буферному действию находящихся в крови белков.

6.7. Произведение растворимости

В насыщенных растворах сильных электролитов между твердым веществом (осадком) и ионами в растворе устанавливается равновесие



которое описывается константой

$$K = a_{\text{A}^{p+}}^n \cdot a_{\text{B}^{q-}}^m. \quad (6.33)$$

Активность твердой фазы A_nB_m равна единице и не входит в выражение (6.33).

Для малорастворимых электролитов активности ионов в растворе можно заменить на концентрации и получить константу, которую называют *произведением растворимости* соединения A_nB_m :

$$\text{ПР} = [\text{A}^{p+}]^n [\text{B}^{q-}]^m.$$

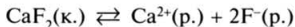
Произведением растворимости (ПР) малорастворимого электролита называют произведение равновесных концентраций ионов, образующих данный электролит, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Произведение растворимости есть постоянная величина для данных значений температуры, давления и данного растворителя. Значения произведений растворимости различных веществ в воде при стандартной температуре приводят в справочниках. Кроме того, их можно рассчитать по значениям стандартной энергии Гиббса образования кристаллических веществ и составляющих их ионов в растворе. По произведению растворимости можно вычислить растворимость вещества в воде и, наоборот, зная растворимость, можно найти произведение растворимости.

Например, для фторида кальция CaF_2 при температуре 25°C произведение растворимости

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,45 \cdot 10^{-11} \quad (6.34)$$

является константой равновесия процесса



Из уравнения (6.34) следует, что каждый моль растворенной соли дает 1 моль катионов Ca^{2+} и 2 моля анионов F^- . Поэтому если обозначить растворимость (моль/л) фторида кальция CaF_2 в воде при стандартной температуре через x , то равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе тоже будет равна x , а ионов F^- — $2x$. Тогда выражение для произведения растворимости может быть записано следующим образом:

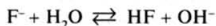
$$\text{ПР} = x(2x)^2 = 4x^3 = 3,45 \cdot 10^{-11}.$$

Решив это уравнение, можно вычислить растворимость фторида кальция:

$$x = \sqrt[3]{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определить растворимость вещества по его произведению растворимости можно только в том случае, если ионы, присутствующие в растворе, не гидролизуются. Если гидролиз имеет место, равновесие реакции, подобной (6.32), смещается вправо и фактическая растворимость вещества оказывается больше рассчитанной. Например, из-за гидролиза сульфид-ионов растворимость сульфидов переходных металлов оказывается на несколько порядков больше значений, рассчитанных из произведений растворимости.

В некоторых случаях гидролизом ионов в растворе малорастворимого электролита можно пренебречь. Например, фторид-ионы, присутствующие в растворе CaF_2 , способны отщеплять протон от молекул воды:



Однако константа равновесия этого процесса настолько мала ($\sim 10^{-11}$), что он практически не влияет на концентрацию ионов F^- , а значит, и на растворимость фторида кальция.

Зная произведение растворимости, можно также определить, будет ли при заданных концентрациях ионов в растворе происходить образование или растворение осадка. Для этого нужно вычислить произведение фактических концентраций этих ионов (катионов и анионов) в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции образования осадка, и сравнить полученный результат с произведением растворимости. Если $C_{A^{n+}}^n \cdot C_{B^{q-}}^m < \text{ПР}$, то присутствующий в системе осадок вещества $A_n B_m$ должен растворяться. Если $C_{A^{n+}}^n \cdot C_{B^{q-}}^m > \text{ПР}$, то для достижения равновесия осадок $A_n B_m$ должен выделяться.

Для малорастворимых гидроксидов большинства металлов вычисления с использованием произведений растворимости позволяют с приемлемой точностью определять значения pH, при которых эти гидроксиды осаждаются из растворов солей. Например, рассчитаем, при какой концентрации ионов OH^- начнется образование осадка гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при добавлении к 0,01 М раствору сульфата меди(II) CuSO_4 концентрированного раствора гидроксида натрия. Изменением объема раствора при этом будем пренебрегать.

Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равно $2 \cdot 10^{-20}$. Поскольку концентрация ионов Cu^{2+} в 0,01 М растворе CuSO_4 равна 0,01 моль/л, можно записать

$$\text{ПР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,01[\text{OH}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-20},$$

отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-20}}{0,01}} = 1,4 \cdot 10^{-9}, \quad \text{pOH} = 8,85, \quad \text{pH} = 5,15.$$

Экспериментально установленное значение pH, при котором из 0,01 М раствора соли меди(II) начинает выделяться осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равно 5, т.е. практически совпадает с расчетным.

Из определения произведения растворимости как константы равновесия процесса (6.32) следует, что при увеличении концентрации одного из ионов в растворе происходит уменьшение равновесной концентрации другого, т.е. происходит смещение равновесия (6.32) в сторону образования осадка. Иными словами, растворимость малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор солей с одноименными ионами. Поэтому если ввести в раствор над осадком малорастворимого электролита соль, имеющую общие ионы с осадком, то растворимость осадка понизится. Например, после добавления 0,01 моля хлорида кальция CaCl_2 в 1 л насыщенного раствора фторида кальция CaF_2 равновесные концентрации ионов в растворе станут равны

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 + y, \quad [\text{F}^-] = 2y,$$

где y — растворимость CaF_2 в присутствии CaCl_2 .

Подставив эти значения в уравнение (6.34), получим

$$\text{ПР} = (0,01 + y)(2y)^2 = 3,45 \cdot 10^{-11}. \quad (6.35)$$

Учитывая, что $y \ll 0,01$, выражение (6.35) можно упростить

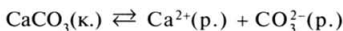
$$\text{ПР} \approx 0,01(2y)^2 \approx 0,04y^2 \approx 3,45 \cdot 10^{-11},$$

откуда

$$y \approx \sqrt{\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-2}}} \approx 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Сравнение полученного результата с найденной выше растворимостью CaF_2 в воде ($2,05 \cdot 10^{-4}$) показывает, что растворимость CaF_2 в 0,01 М растворе хлорида кальция примерно в 10 раз меньше, чем в воде.

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого электролита можно сместить в сторону растворения осадка, если уменьшить концентрацию ионов в растворе. Например, в насыщенном растворе карбоната кальция устанавливается равновесие



Если добавить к этому раствору сильную кислоту, ионы H^+ свяжут карбонат-ионы CO_3^{2-} в молекулы угольной кислоты, которая будет разлагаться с выделением углекислого газа:

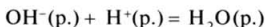


В результате концентрация ионов CO_3^{2-} уменьшится и фактическое произведение концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе станет меньше произведения растворимости. Для сохранения равенства

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}$$

часть осадка CaCO_3 перейдет в раствор. Добавляя кислоту, можно растворить весь осадок.

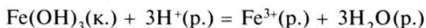
Подобным образом в избытке сильной кислоты можно растворить осадки малорастворимых гидроксидов. В результате нейтрализации присутствующих в их насыщенных растворах гидроксид-ионов



равновесие, например



сместится вправо, т.е. пройдет реакция



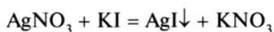
Концентрацию ионов в растворе над осадком можно понизить и другими способами, в частности, связав один из них в прочный комплексный ион. Например, при добавлении к насыщенному раствору иодида серебра AgI соли, содержащей тиосульфат-ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, происходит образование комплексных частиц $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: $\text{Ag}^+(\text{р.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{р.}) = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{р.})$. Поэтому равновесие реакции $\text{AgI}(\text{к.}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р.}) + \text{I}^-(\text{р.})$ смещается вправо и происходит частичное или полное растворение осадка AgI .

6.8. Образование коллоидных систем при выделении малорастворимых веществ

При определенных условиях осадок малорастворимого вещества выделяется из раствора в виде чрезвычайно тонкой взвеси (*дисперсной фазы*), состоящей из частиц микроскопического размера ($\sim 10 - 1\,000$ нм). В результате этого образуется *коллоидная система*. Коллоидная система является гетерогенной, но несмотря на это, ее часто, хотя и неправильно, называют *коллоидным раствором*.

Устойчивость коллоидной системы, как правило, обусловлена тем, что частицы дисперсной фазы имеют одноименные электрические заряды и поэтому отталкиваются друг от друга.

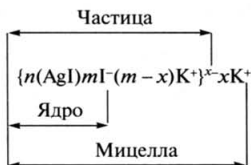
Рассмотрим пример, поясняющий, как возникают заряды на коллоидных частицах. Допустим, что в сосуде смешали сильноразбавленные растворы нитрата серебра AgNO_3 и иодида калия KI :



и получили осадок иодида серебра AgI в виде очень мелких (коллоидных) частиц.

Коллоидная частица формируется следующим образом. Сначала образуется микрокристалл AgI , кристаллическая решетка которого способна достраиваться ионами, входящими в ее состав. Если при смешивании растворов в избытке был взят раствор KI , то это — ионы I^- . Микрокристалл AgI с присоединившимися к нему дополнительными иодид-ионами образует отрицательно заряженное *ядро* коллоидной частицы. Это ядро притягивает к себе некоторое количество *противоионов* — катионов K^+ и вместе с ними образует собственно *коллоидную частицу*. Эта частица тоже заряжена отрицательно, но ее заряд меньше, чем заряд ядра. Силы отталкивания между одинаково заряженными частицами препятствуют их соединению друг с другом. Заряженную частицу вместе с противоионами, компенсирующими ее заряд, называют *мицеллой*.

Строение мицеллы AgI показано на рис. 6.2, ее химический состав можно записать следующим образом:



При смешивании разбавленных растворов AgNO_3 и KI может образоваться коллоидная система, частицы которой будут нести положительный заряд. Это произойдет, если в избытке будет взят раствор нитрата серебра. В данном

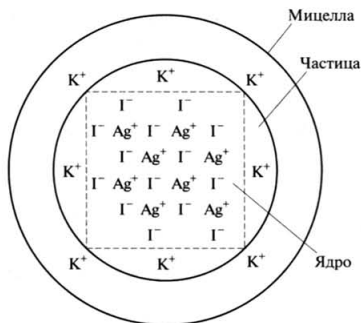
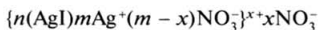


Рис. 6.2. Строение мицеллы золя AgI

случае микрокристаллы AgI будут достраиваться ионами Ag^+ , а противоионами окажутся анионы NO_3^- . Химический состав мицеллы будет таким:



Добавление к коллоидной системе концентрированного раствора электролита приведет к исчезновению заряда дисперсной частицы вследствие присоединения к ней противоположно заряженных ионов. После этого начнется объединение частиц друг с другом, т. е. разрушение коллоидной системы (или *коагуляция*). Для коагуляции коллоидного раствора AgI, мицеллы которого имеют отрицательный заряд, можно использовать концентрированные растворы хлорида кальция CaCl_2 или хлорида алюминия AlCl_3 . Для коагуляции коллоидного раствора AgI, мицеллы которого имеют положительный заряд, можно использовать концентрированные растворы сульфата натрия Na_2SO_4 или фосфата натрия Na_3PO_4 .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение понятий «сильный электролит», «слабый электролит».
2. Почему в справочниках отсутствуют константы диссоциации соляной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия? Почему для серной кислоты приводят константу диссоциации только по второй ступени?
3. В каких пределах может изменяться степень диссоциации слабого электролита? Какое значение принимает степень диссоциации сильного электролита?
4. Зависит ли константа диссоциации слабой кислоты: а) от температуры; б) природы растворителя; в) концентрации кислоты; г) присутствия в растворе более сильной кислоты?
5. Какие факторы оказывают влияние на коэффициент активности f иона в растворе? Может ли коэффициент активности принимать значения: а) $f < 0$; б) $f = 0$; в) $f > 0$; г) $f > 1$; д) $f < 1$?
6. Ионная сила какого раствора больше: 0,1 М раствора хлорида натрия NaCl или 0,05 М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 ? В каком из этих растворов активность ионов Na^+ будет выше?

7. Какая кислота согласно теории Бренстеда—Лоури является сопряженной сильному основанию: а) сильная; б) слабая; в) малорастворимая в воде; г) многоосновная? Приведите примеры кислот, сопряженных с сильными основаниями.
8. Какие факторы оказывают влияние на значение ионного произведения воды: а) присутствие в растворе кислоты или основания; б) температура; в) давление?
9. Укажите, какие константы нужно использовать для расчета pH растворов следующих солей: а) Na_3PO_4 ; б) NaHCO_3 ; в) FeCl_3 ; г) NaCl ?
10. Зависят ли константа гидролиза и степень гидролиза от температуры? Если да — укажите, каким образом; если нет — объясните, почему?
11. Какую среду (кислую, нейтральную или щелочную) имеет: а) аммиачный буферный раствор; б) фосфатный буферный раствор; в) ацетатный буферный раствор?
12. Повысится или понизится растворимость осадка BaCO_3 при добавлении к его насыщенному раствору следующих веществ: а) BaCl_2 ; б) HCl ; в) Na_2CO_3 ; г) CO_2 ? Ответ поясните.
13. Чем коллоидные системы отличаются от растворов?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. Основные понятия и определения

Окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных химических процессов. Без них не обходится ни одно промышленное производство. Получение простых веществ, особенно металлов, многих неорганических и органических соединений: аммиака, метанола, серной, азотной, уксусной и других кислот, работа двигателей внутреннего сгорания, аккумуляторов, гальванических и топливных элементов осуществляется за счет процессов окисления-восстановления. Важнейшие биологические процессы — дыхание и фотосинтез по сути также являются окислительно-восстановительными.

Первоначально под окислением подразумевали взаимодействие простых веществ с кислородом с образованием соответствующих оксидов. Восстановление означало обратный процесс — отнятие кислорода и возвращение веществу утраченных при окислении свойств. Впоследствии с появлением в химии электронных представлений, к окислительно-восстановительным стали относить и многие реакции, протекающие без участия кислорода. В настоящее время *окислительно-восстановительными* называют все реакции, в которых происходит перенос электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим. Частицу (атом, молекулу или ион), отдающую электроны, называют *восстановителем*, а соответствующий этому процесс — *окислением*; частицу, принимающую электроны, — *окислителем*, а соответствующий процесс — *восстановлением*. Окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления, и наоборот, восстановление не может происходить без одновременного окисления.

Простейший пример окислительно-восстановительного процесса — образование ионного соединения, например хлорида натрия NaCl, из простых веществ — натрия и хлора:



В этой реакции атомы натрия теряют электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, т.е. окисляются:



Молекулы хлора приобретают электроны и превращаются в отрицательно заряженные ионы Cl^- , т.е. восстанавливаются:



В большинстве окислительно-восстановительных реакций от одних частиц к другим переходят не только электроны, но и атомы; например:



В таких случаях не всегда понятно, какие частицы отдают, а какие — принимают электроны. Поэтому чтобы иметь возможность записать процессы окисления и восстановления и подсчитать число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю, каждому элементу в составе простого и сложного вещества приписывают степень окисления.

Степенью окисления элемента в химическом соединении называют формальный заряд атома элемента, вычисленный при условии, что все полярные химические связи в молекуле этого соединения являются ионными.

При подсчете степеней окисления элементов в молекуле или ионе используют ряд правил.

- Если молекула или ион образованы атомами различных элементов, то наиболее электроотрицательному из атомов приписывают отрицательную степень окисления, наименее электроотрицательному — положительную степень окисления. Если молекула образована атомами одного элемента (простое вещество), то степень окисления атомов считают равной нулю.
- В молекулах сумма положительных степеней окисления атомов должна быть равна сумме отрицательных степеней окисления атомов. В ионах сумма степеней окисления всех атомов должна быть равна заряду иона.
- Щелочные и щелочноземельные металлы (элементы 1-й и 2-й групп) во всех соединениях имеют степени окисления +1 и +2 соответственно.
- Степень окисления фтора как самого электроотрицательного элемента всегда равна -1.
- Для водорода наиболее характерна степень окисления +1. Однако в гидридах металлов и в соединениях с неметаллами, электроотрицательность которых меньше электроотрицательности водорода, степень его окисления считается равной -1.
- Кислород в большинстве своих соединений имеет степень окисления -2. Исключение составляют соединения с фтором, а также молекулы или ионы, содержащие группировки из двух или более связанных друг с другом атомов кислорода, например пероксид водорода H_2O_2 .
- Максимальная положительная степень окисления элемента не может быть больше числа валентных электронов в его атоме, а отрицательная степень окисления (если она есть) не может быть больше числа незанятых мест на внешних *p*-орбиталях.

Соблюдая эти правила, легко найти степень окисления элемента в любой частице, например атома хлора в молекуле HClO_4 и атома фосфора в ионе $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. В молекуле HClO_4 степень окисления водорода равна +1, а сумма степеней окисления четырех атомов кислорода -8. Для соблюдения электронейтральности молекулы хлор должен иметь степень окисления +7. В ионе $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ сумма степеней окисления семи атомов кислорода составляет -14, так что с учетом общего заряда иона на два атома фосфора приходится 10 положительных единиц. Степень окисления фосфора в ионе $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ равна +5.

Используя понятие степени окисления можно дать еще одно определение окислителя и восстановителя. *Окислителем* в реакции является то вещество,

в составе которого есть атом (или атомы), понижающий свою степень окисления. В составе *восстановителя*, наоборот, присутствует атом (или атомы), повышающий свою степень окисления. Так, вычисление степеней окисления всех элементов, входящих в состав реагентов и продуктов реакции (7.4), показывает, что атом хлора понижает свою степень окисления от +1 до -1, а атом кислорода повышает свою степень окисления от -1 до 0. Следовательно, окислителем в реакции является гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, а восстановителем — пероксид водорода H_2O_2 .

Соединения, содержащие атомы элементов в высших степенях окисления, могут проявлять только окислительные свойства. Примером являются соли KMnO_4 и KClO_4 , в которых марганец и хлор находятся в максимально возможной для них степени окисления +7. Только восстановительные свойства проявляют вещества, содержащие атомы элементов в минимально возможных для них степенях окисления. Например, в широко используемых восстановителях KI и Na_2S атомы иода и серы имеют минимально возможные для них степени окисления -1 и -2 соответственно. Соединения, которые содержат атомы элементов в промежуточных (не максимальных и не минимальных) степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями. Это зависит от окислительно-восстановительной способности взаимодействующих с ними реагентов, а также от условий протекания реакции. Например, оксид серы(IV) SO_2 в реакции с хлором ведет себя как восстановитель. Сера(IV) в его составе отдает электроны и переходит в степень окисления +6. При взаимодействии с сероводородом оксид серы(IV) проявляет окислительные свойства, атом серы при этом понижает свою степень окисления от +4 до 0 (см. подразд. 17.2.5).

Понятие степени окисления является формальным. Степень окисления не равна реальному заряду атома в соединении. Обычно, хотя и не всегда, эти величины имеют одинаковый знак, но рост степени окисления атома не всегда сопровождается увеличением его эффективного заряда (табл. 7.1).

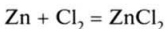
Таблица 7.1. Степени окисления и эффективные заряды атомов в некоторых химических соединениях

Вещество	Элемент	Степень окисления атома	Эффективный заряд атома	Вещество	Элемент	Степень окисления атома	Эффективный заряд атома
HF	H	+1	+0,41	SiO_2	Si	+4	+1,97
HCl	H	+1	+0,17	Al_2O_3	Al	+3	+1,77
H_2O	H	+1	+0,33	MgCl_2	Mg	+2	+1,50
H_2O	O	-2	-0,66	NaCl	Na	+1	+0,87
CO	C	+2	-0,02	CrCl_3	Cr	+3	+1,2
CS	C	+2	-0,27	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr	+6	+0,2

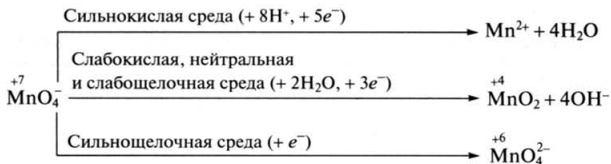
Тем не менее понятием степени окисления широко пользуются, так как оно не только помогает составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, но и позволяет систематизировать химические свойства элементов.

7.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций в растворах

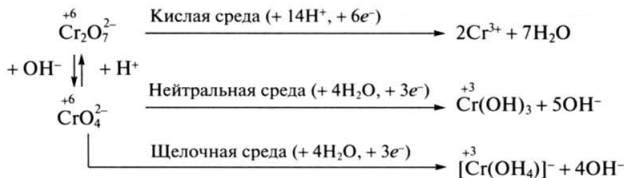
Для того чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в смеси заданных веществ, необходимо знать ее продукты. Иногда их можно определить, не прибегая к эксперименту. Так, при взаимодействии цинка с хлором может образоваться только хлорид цинка ZnCl_2 , поскольку единственная положительная степень окисления цинка +2, а единственная отрицательная степень окисления хлора -1:



Поведение многих восстановителей и окислителей хорошо изучено, поэтому продукты их превращений можно прогнозировать. Например, перманганат калия KMnO_4 при восстановлении в кислой среде всегда образует катионы марганца(II), в близкой к нейтральной — нерастворимый диоксид марганца MnO_2 , в сильнощелочной — соли, содержащие манганат-ионы MnO_4^{2-} . Можно предположить, что и в реакциях с еще не изученными восстановителями перманганат калия будет вести себя так же:



Предсказуемо также поведение и другого часто используемого окислителя — дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В кислой среде продуктом восстановления дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ является катион Cr^{3+} , в нейтральной¹ — нерастворимый гидроксид хрома(III), в щелочной — гидроксокомплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$:



¹ В нейтральной и щелочной средах дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходит в хромат-ион CrO_4^{2-} .

Однако гораздо чаще продукты реакции приходится устанавливать экспериментально.

Если все реагенты и продукты окислительно-восстановительной реакции известны, то нахождение соотношений между количествами вещества ее участников, т.е. подбор стехиометрических коэффициентов ее уравнения, можно провести одним из двух методов — методом электронного баланса или методом ионно-электронного баланса. В настоящей главе будет рассмотрен только второй метод, так как для реакций в растворах он является более удобным и отражает реальные изменения, происходящие с участниками реакции.

Метод ионно-электронного баланса основан на раздельном составлении уравнений процессов окисления и восстановления с последующим объединением их в общее уравнение реакции. В уравнениях процессов записывают действительно существующие в растворах молекулы и ионы, в состав которых входят атомы, изменяющие свои степени окисления. При этом необходимо помнить, что сами по себе эти уравнения ни в коей мере не отражают реального механизма окислительно-восстановительного процесса. Как и большинство химических уравнений, это не более чем запись материального баланса, в которую включены электроны.

Процессы окисления и восстановления называют также *полуреакциями* окисления и восстановления. При их составлении в первую очередь уравнивают число атомов элемента, изменяющего степень окисления, затем, в случае необходимости, составляют баланс числа остальных атомов, фигурирующих в уравнении полуреакции, а далее вычитанием или добавлением электронов в левой части полуреакции добиваются равенства суммарного заряда всех входящих в левую часть полуреакции частиц заряду всех частиц ее правой части. Для того чтобы уравнивать число атомов водорода и кислорода, в уравнения полуреакций добавляют ионы H^+ или OH^- , а также молекулы воды H_2O . При этом придерживаются определенных правил.

- Если реакция протекает в кислой среде, то ни в левой, ни в правой части полуреакции не должно быть ионов OH^- . Число атомов водорода и кислорода следует уравнивать за счет ионов H^+ и молекул воды.
- Если реакция протекает в щелочной среде, то ни в левой, ни в правой части полуреакции не должно быть ионов H^+ . Число атомов водорода и кислорода следует уравнивать за счет ионов OH^- и молекул воды.
- Если реакция протекает в нейтральной среде, то в левой части полуреакции не должно быть ни ионов H^+ , ни OH^- . Однако в правой части полуреакции (в качестве продуктов реакции) после уравнивания могут появиться ионы H^+ или OH^- .
- Если после сложения полуреакций в одной части полного ионного уравнения окислительно-восстановительной реакции окажутся ионы H^+ и OH^- , их следует объединить в молекулы воды.

В каждом уравнении полуреакции выделяют окисленную форму и восстановленную форму. Под *окисленной формой* подразумевают не только сам окислитель (ион или молекулу), в составе которого есть атом (или атомы), понижающий свою степень окисления, но и все остальные частицы, присутствующие в этой части уравнения полуреакции. Точно так же *восстановленной формой* считают сам восстановитель, в состав которого входит атом (или атомы), повышающий свою степень окисления, и все остальные записанные

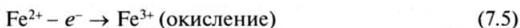
в этой части уравнения полуреакции молекулы и ионы. Окисленную форму обозначают Ox (от англ. *oxidation* — окисление), восстановленную — Red (от англ. *reduction* — восстановление).

В процессах окисления и восстановления участвуют не только атомы, молекулы и ионы, но и электроны. Правильность нахождения числа электронов, входящих в уравнение полуреакции, проверяют с помощью условия баланса зарядов.

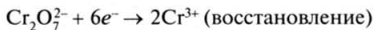
Составим методом ионно-электронного баланса уравнение реакции дихромата калия с сульфатом железа(II) в кислой среде¹:



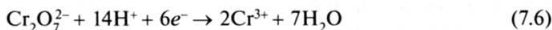
Восстановителем в реакции является ион Fe^{2+} , который отдает один электрон и превращается в ион Fe^{3+} :



Роль окислителя играет дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который содержит хром в степени окисления +6. Как сказано выше, в кислой среде дихромат-ион восстанавливается до катиона Cr^{3+} . Поскольку степень окисления хрома понижается от +6 до +3, каждый его атом присоединяет по 3 электрона. Дихромат-ион содержит два таких атома; следовательно, для его восстановления необходимо 6 электронов:

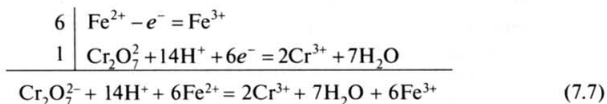


Для того чтобы уравнивать число атомов кислорода в левой и правой частях полуреакции восстановления, в правую часть добавим 7 молекул H_2O . И далее для обеспечения баланса по атомам водорода в левой части полуреакции запишем 14 ионов H^+ (среда кислая):



Число атомов всех элементов, а также заряд в левой и правой частях уравнения одинаковы; следовательно, уравнение полуреакции восстановления составлено правильно.

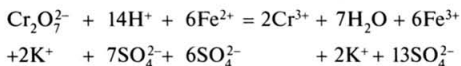
Сложим уравнения полуреакций (7.5) и (7.6), предварительно умножив на коэффициент 6 уравнение (7.5). Это необходимо для того, чтобы число электронов, отдаваемых восстановителем, было равно числу электронов, принимаемых окислителем:



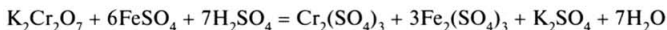
В результате получаем ионное уравнение реакции дихромат-ионов с ионами железа(II) в кислой среде. При необходимости можно составить молекулярное уравнение, отражающее материальный баланс веществ. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ вводили в реакцию в виде соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ионы H^+ — в виде серной кислоты,

¹ Для создания кислой среды чаще всего применяют серную кислоту.

ионы железа(II) поступили в раствор в виде соли FeSO_4 . Это означает, что к левой части уравнения (7.7) необходимо дописать 2 моля ионов K^+ и 13 молей ионов SO_4^{2-} , которые находились в растворе вместе с 1 молем ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 14 молями ионов H^+ и 6 молями ионов Fe^{2+} . Ионы K^+ и SO_4^{2-} участия в реакции не принимали, поэтому в правой части уравнения они должны быть в таком же количестве:



Объединяя ионы в молекулы, получим полное молекулярное уравнение



Рассмотрим еще несколько примеров составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронного баланса.

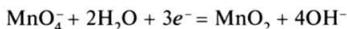
• **Взаимодействие перманганата калия с сульфитом натрия в нейтральной среде:**



Окислителем в этой реакции является перманганат-ион MnO_4^- , который в нейтральной среде принимает 3 электрона и превращается в оксид марганца(IV):



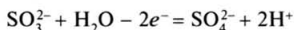
Чтобы сбалансировать число атомов кислорода, добавим в левую часть уравнения две молекулы воды, а в правую — четыре иона OH^- . Получим таким образом уравнение полуреакции восстановления:



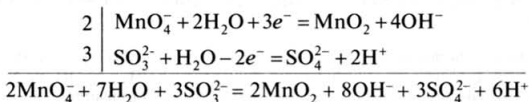
Восстановителем в реакции является сульфит-ион. Окисляясь, он переходит в сульфат-ион:



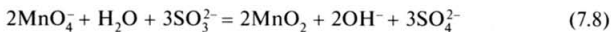
Поскольку в правой части на один атом кислорода больше, чем в левой, добавим в левую часть молекулу воды, а в правую, для сохранения баланса атомов водорода, два иона H^+ и получим уравнение полуреакции окисления



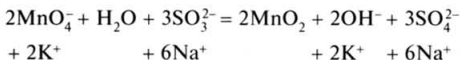
Теперь сложим уравнения полуреакций восстановления и окисления, умножив их соответственно на 2 и 3, чтобы добиться равенства числа электронов, отдаваемых восстановителем и присоединяемых окислителем:



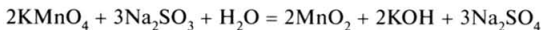
Объединим 6 ионов H^+ и 6 ионов OH^- в молекулы воды и сократим эти молекулы в правой и левой частях уравнения:



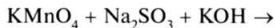
Для перехода от ионного к молекулярному уравнению допишем в левой части уравнения (7.8) каждому аниону соответствующий катион, и такие же ионы в таком же количестве добавим к правой части уравнения:



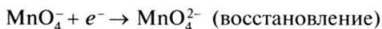
Затем объединим ионы в молекулы¹:



• **Взаимодействие перманганата калия с сульфитом натрия в щелочной среде:**



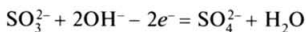
В щелочной среде продуктом восстановления перманганат-иона является ион MnO_4^{2-} :



Сульфит-ион, как и в предыдущем примере, окисляется до сульфат-иона:

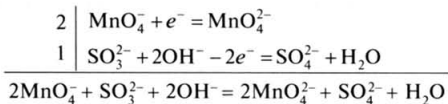


Эту полуреакцию в щелочной среде уравниваем с помощью гидроксид-ионов:

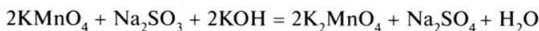


В полуреакции восстановления участвует один электрон, а в полуреакции окисления — два. Следовательно, уравнение полуреакции восстановления необходимо умножить на 2.

После этого складываем полуреакции:



В молекулярном виде уравнение реакции перманганата калия с сульфитом натрия в щелочной среде будет иметь вид



¹ Объединение катионов и анионов в молекулы в правой части уравнения реакции носит условный характер. В действительности можно записать не KOH , а NaOH , не Na_2SO_4 , а K_2SO_4 . Именно смесь этих соединений будет получена при выпаривании раствора.

- **Взаимодействие сульфида мышьяка(III) с концентрированной азотной кислотой:**



Продукты реакции известны из опыта; это — мышьяковая кислота H_3AsO_4 , серная кислота H_2SO_4 , оксид азота(IV) и вода. Определение степеней окисления атомов в этих соединениях показывает, что в сульфиде мышьяка As_2S_3 (восстановителе) повышают степень окисления оба элемента: мышьяк от +3 до +5 и сера от -2 до +6. Азот в составе окислителя HNO_3 понижает степень окисления от +5 до +4.

Запишем схему процесса окисления¹:



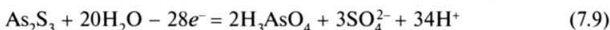
и уравнием число атомов мышьяка и серы в левой и правой частях уравнения полуреакции:



Поскольку в правой части полуреакции 20 атомов кислорода, в левую часть добавим 20 молекул воды. В правой части окажется 40 ионов H^+ , из которых 6 войдут в состав молекул мышьяковой кислоты, а 34 останутся в свободном виде:



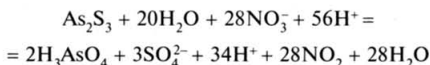
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, проще всего определить из условия равенства суммарного заряда в левой и правой частях уравнения полуреакции окисления. В левой части присутствуют только нейтральные молекулы; следовательно, слева заряд равен нулю. Суммарный заряд в правой части равен +28. Для достижения баланса зарядов вычтем из левой части 28 электронов:



В полуреакции восстановления нитрат-иона до оксида азота(IV) участвует один электрон:



Складываем уравнения полуреакций (7.9) и (7.10), умножив второе из них на коэффициент 28, с тем чтобы число принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем электронов было одинаково:

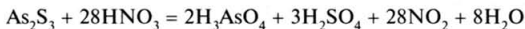


Сократив подобные члены, получаем полное ионно-молекулярное уравнение реакции сульфида мышьяка(III) с концентрированной азотной кислотой:

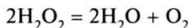


¹ Слабая мышьяковая кислота в кислом растворе существует в основном в виде молекул H_3AsO_4 , тогда как сильная серная кислота — в виде ионов SO_4^{2-} и H^+ .

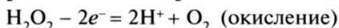
Молекулярное уравнение этой реакции имеет вид



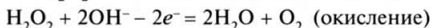
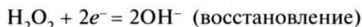
• **Диспропорционирование пероксида водорода:**



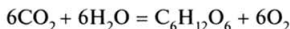
Реакциями диспропорционирования называют реакции, в которых одно и то же вещество является одновременно и окислителем, и восстановителем. В данном примере в одной молекуле пероксида водорода степень окисления кислорода повышается от -1 до 0 (O_2), а в другой понижается от -1 до -2 (H_2O). Соответствующие полуреакции в кислой среде записывают так:



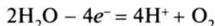
В щелочном растворе их уравнения выглядят иначе:



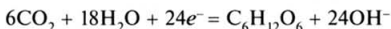
• **Реакция фотосинтеза:**



Реакция фотосинтеза — это одна из важнейших окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природе. Уравнение этой реакции можно представить как сумму уравнения полуреакции окисления воды, умноженного на коэффициент 6:

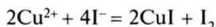


и уравнения полуреакции восстановления углекислого газа:

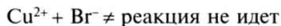


7.3. Электродные потенциалы. Разность электродных потенциалов окислительно-восстановительной реакции

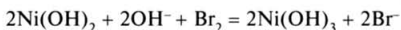
Необходимым условием протекания окислительно-восстановительного процесса является наличие окислителя и восстановителя (см. подразд. 7.1). Однако не каждый окислитель и не каждый восстановитель могут реагировать между собой. Например, ионы меди Cu^{2+} легко окисляют иодид-ионы до свободного иода:



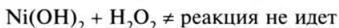
Однако аналогичная реакция с бромид-ионами не идет:



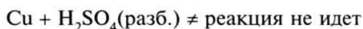
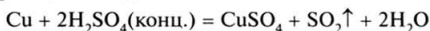
Бром в щелочной среде переводит никель из степени окисления +2 в степень окисления +3:



Однако другой окислитель — пероксид водорода не способен это сделать:



Кроме того, поведение ряда веществ в окислительно-восстановительных реакциях зависит от их концентрации. Например, концентрированная серная кислота окисляет металлическую медь до иона Cu^{2+} , а с разбавленной серной кислотой такая реакция не идет:



И, наконец, рассмотренная в подразд. 7.2 реакция дихромата калия с сульфатом железа(II) протекает только в кислой среде; в нейтральном или щелочном растворе окисление железа(II) хромом(VI) не происходит.

Приведенные примеры позволяют сделать вывод, что возможность протекания окислительно-восстановительной реакции зависит от природы окислителя и восстановителя, а также от условий проведения реакции, в частности от концентраций растворов реагентов и pH среды.

Из термодинамики известно, что возможность самопроизвольного протекания любого процесса, в том числе и окислительно-восстановительного, связана с его энергией Гиббса. Энергию Гиббса вычисляют по термодинамическим характеристикам участников реакции; она определяет максимально возможную полезную работу, которую способна совершить химическая система (см. подразд. 2.9). Для окислительно-восстановительной реакции полезную работу можно определить экспериментально, если провести реакцию так, чтобы процессы окисления и восстановления протекали в разных сосудах, а перенос электронов от восстановителя к окислителю осуществлялся по внешнему проводнику. Провести процесс таким образом можно в специальном устройстве, которое называют *гальваническим элементом*. Его схема представлена на рис. 7.1.

Гальванический элемент состоит из двух сосудов: в одном (I) находится восстановитель, в другом (II) — окислитель. В сосуды опущены металлические пластинки 1 и 2, которые соединены между собой проводником 3. Кроме того, сосуды соединены трубкой 4, заполненной насыщенным раствором

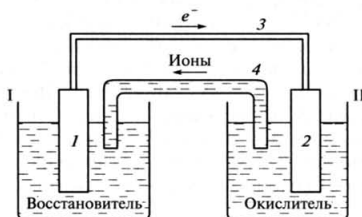


Рис. 7.1. Схема гальванического элемента:

I, II — сосуды; 1, 2 — металлические пластинки; 3 — внешний проводник; 4 — солевой мостик

хлорида калия. Эту трубку с раствором называют *солевым мостиком*. В сосуде I проходит полуреакция окисления, в результате которой высвобождаются электроны. По внешнему проводнику 3 эти электроны переходят в сосуд II, где с их участием протекает полуреакция восстановления. Заряд электронов, переходящих по проводнику от восстановителя к окислителю, компенсируется зарядом движущихся по солевому мостику 4 ионов.

Таким образом, в гальваническом элементе за счет энергии химической реакции совершается электрическая работа A , которую можно рассчитать по формуле

$$A = nF\Delta E, \quad (7.11)$$

где n — число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю; F — число Фарадея (96 485 Кл/моль), равное по модулю заряду 1 моля электронов; ΔE — разность электрических потенциалов¹ (В), возникающая между металлическими пластинками 1 и 2 гальванического элемента (см. рис. 7.1).

Поскольку все процессы в гальваническом элементе происходят при постоянной температуре и постоянном давлении, работа, совершаемая химической системой, равна энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции $\Delta_r G$, взятой с обратным знаком:

$$A = -\Delta_r G. \quad (7.12)$$

Объединяя формулы (7.11) и (7.12), получим

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G}{nF}. \quad (7.13)$$

Из формулы (7.13) видно, что если окислительно-восстановительная реакция самопроизвольная ($\Delta_r G < 0$), то разность электрических потенциалов в гальваническом элементе положительная ($\Delta E > 0$).

Разность электрических потенциалов ΔE любой окислительно-восстановительной реакции может быть измерена. Однако из-за огромного числа этих реакций экспериментальное определение значений их ΔE требует очень больших трудозатрат. В то же время возможность пространственного разделения процессов окисления и восстановления позволяет представить ΔE как разность собственных характеристик двух полуреакций, составляющих окислительно-восстановительный процесс — их *электрических*, или *электродных потенциалов*. Как возникают эти потенциалы и как их измерить, поясним на примере простейшей окислительно-восстановительной системы, состоящей из пластинки металла (металл — восстановленная форма), помещенной в раствор его соли (катионы металла — окисленная форма).

При контакте металла и раствора через поверхность их раздела могут проходить ионы металла. Если они переходят от металла в раствор, то поверхность металла, на которой остается избыток электронов, заряжается отрицательно, а раствор в слое около пластинки — положительно (рис. 7.2, а). Если,

¹ Напомним, что в физике *разностью потенциалов* между двумя точками называют энергию, которую приобретает единичный электрический заряд при переходе из одной точки в другую. Так, разность потенциалов 1 В сообщает заряду 1 Кл энергию, равную 1 Дж.

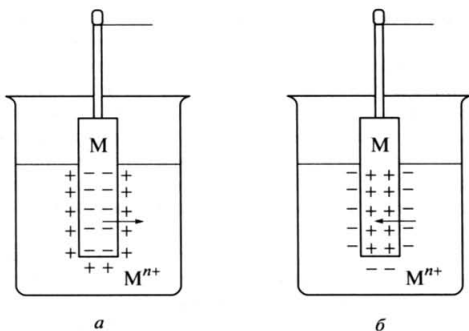


Рис. 7.2. Возникновение электродного потенциала:

a — пластинка металла *M* заряжена отрицательно; *б* — пластинка металла *M* заряжена положительно

наоборот, ионы металла из раствора захватываются поверхностью пластинки, металл заряжается положительно, а раствор около пластинки за счет накопления анионов — отрицательно (рис. 7.2, б). И в том, и в другом случае накопление электрического заряда на пластинке металла затрудняет дальнейший переход ионов в раствор или из него. Поэтому через некоторое время на границе раздела фаз устанавливается равновесие:



Это равновесие характеризуется определенными зарядами поверхностных слоев металла и раствора (равными по величине, но обратными по знаку), а значит, определенным электрическим потенциалом металлической пластинки по отношению к раствору. Возникающий потенциал зависит от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе.

Абсолютное значение потенциала, возникающего на границе металл — раствор, измерить невозможно, поэтому его определяют относительно какого-либо электрода, который называют *электродом сравнения*. Для получения сопоставимых значений электродные потенциалы различных электродов измеряют относительно одного и того же электрода сравнения, в качестве которого выбран *стандартный водородный электрод*. Устройство водородного электрода показано на рис. 7.3.

Платиновая пластинка, покрытая слоем мелких частиц платины, погружена в сосуд с раствором серной или соляной кислоты, активность ионов водорода в котором равна единице. Через раствор кислоты пропускают водород под давлением 1 атм, который адсорбируется на поверхности платины и находится в равновесии с ионами H^+ :

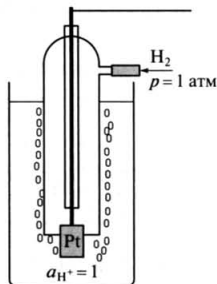
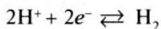
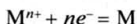


Рис. 7.3. Стандартный водородный электрод

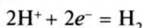
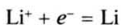
Потенциал этой реакции, т.е. потенциал стандартного водородного электрода, принимают равным нулю при любой температуре.

В качестве примера на рис. 7.4 приведены схемы измерения электродных потенциалов медного и цинкового электродов. На этих схемах водородный электрод находится слева, а металлический — справа. Электроды соединены с прибором (вольтметром или потенциометром), измеряющим разность потенциалов между ними. Поскольку потенциал стандартного водородного электрода по определению равен нулю, измеренное таким образом значение считают потенциалом исследуемого электрода. Потенциал электрода обозначают буквой E .

Можно дать следующее определение *электродного потенциала* E металлического электрода: это — потенциал гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. Если измерения проводят при стандартной температуре 298 К и при этом обеспечивают условия, при которых активность ионов металла M^{n+} в растворе равна единице, электродный потенциал называют *стандартным электродным потенциалом металла* и обозначают E° . Значения стандартных электродных потенциалов металлов измерены и приведены в справочниках; некоторые из них даны в табл. 7.2. Соответствующие электродным потенциалам полуреакции в справочниках принято записывать в виде процессов восстановления:



В химической литературе часто полуреакции восстановления записывают упрощенно, отделяя косой чертой окислитель от продукта его восстановления. Например, вместо реакций



пишут Li^+/Li и H^+/H_2 . Записанную так полуреакцию указывают нижним индексом у символа соответствующего ей потенциала — $E^\circ_{Li^+/Li}$, $E^\circ_{H^+/H_2}$.

Значение стандартного электродного потенциала металла положительное, если в гальваническом элементе, составленном из металлического и водородного электродов, на металлическом электроде идет процесс восстановления

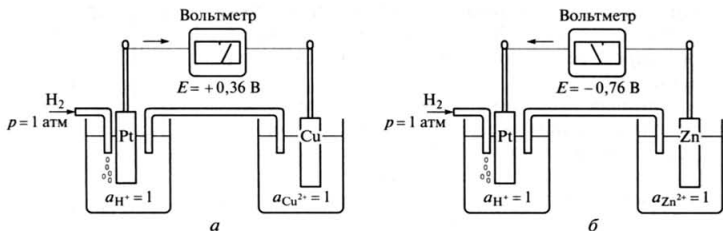


Рис. 7.4. Схема гальванического элемента для измерения стандартного электродного потенциала меди (а) и цинка (б)

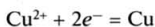
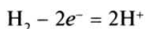
Таблица 7.2. Стандартные электродные потенциалы металлов*

$Ox + ne^- = Red^{**}$	$E^\circ, В$	$Ox + ne^- = Red^{**}$	$E^\circ, В$
$Li^+ + e^- = Li$	-3,04	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,44
$K^+ + e^- = K$	-2,92	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,23
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,13
$Na^+ + e^- = Na$	-2,71	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,0
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,37	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50

* Представлены значения E° , относящиеся к водным растворам. В других растворителях значения электродных потенциалов будут отличаться от приведенных.

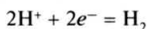
** Ox — окисленная форма; Red — восстановленная форма.

металла из ионов. Например, положительный потенциал меди (+0,34 В) свидетельствует о том, что в гальваническом элементе, состоящем из медного и водородного электродов (см. рис. 7.4, а), электроны переходят от молекул водорода к ионам меди и протекают процессы



Чем больше значение стандартного электродного потенциала металла, тем более сильные окислительные свойства проявляют его ионы в растворах, т.е. тем легче они восстанавливаются, принимая электроны.

Отрицательное значение стандартного электродного потенциала металла означает, что в паре с водородным электродом на нем самопроизвольно происходит окисление, т.е. металл превращается в ионы. Процесс восстановления при этом идет на водородном электроде. Например, стандартный электродный потенциал цинка имеет значение -0,76 В, т.е. в гальваническом элементе, составленном из цинкового и водородного электродов (см. рис. 7.4, б), электроны переходят от металлического цинка к ионам водорода:



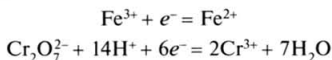
Металлы, стандартные электродные потенциалы которых имеют большие по абсолютной величине отрицательные значения, являются сильными восстановителями, т.е. легко отдают электроны и превращаются в ионы. Металл, имеющий меньший потенциал, восстанавливает из растворов катионы металлов, имеющих больший потенциал. Последовательность расположения металлов в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, в которую включен водород, называют *рядом стандартных электродных потенциалов*, или *рядом напряжений*.

На практике в качестве электрода сравнения используют не водородный, а более удобные в работе электроды, например хлорсеребряный. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную пластинку или проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в насыщенный раствор хлорида калия. В этом электроде протекает реакция



Активности металлического серебра и кристаллического хлорида серебра равны единице, а активность хлорид-ионов в насыщенном растворе хлорида калия — величина постоянная, поэтому потенциал хлорсеребряного электрода не изменяется в процессе его эксплуатации. При температуре 298 К этот потенциал равен +0,201 В. Соответственно, если потенциал исследуемого электрода измерен относительно хлорсеребряного, то для вычисления потенциала исследуемого электрода относительно водородного электрода к измененному значению нужно прибавить 0,201 В.

Как неоднократно отмечалось, каждая окислительно-восстановительная реакция складывается из двух полуреакций. В большинстве своем эти полуреакции не содержат свободных металлов. Например, реакция дихромата калия с сульфатом железа(II) в кислой среде может быть составлена из полуреакций, в которых окисленной и восстановленной формой являются ионы:



Сокращенно эти полуреакции записывают так: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, а обозначения их стандартных электродных потенциалов — $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ и $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$.

Электродные потенциалы этих и других подобных процессов также могут быть измерены в гальваническом элементе. Устройство электрода, в котором осуществляется полуреакция такого типа, аналогично устройству водородного электрода: окисленная и восстановленная формы находятся в растворе. В этот раствор погружена платиновая пластинка¹, которая служит для переноса электронов и для присоединения внешнего проводника. Принципиального отличия таких электродов от металлических нет, так как в обоих случаях причиной возникновения электродного потенциала является окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности погруженного в раствор металла.

Для любой полуреакции стандартный электродный потенциал E° — это разность электродных потенциалов в гальваническом элементе, состоящем из стандартного водородного электрода и электрода, на котором протекает исследуемый окислительно-восстановительный процесс, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Активности всех участников реакции при этом должны быть равны единице, что соответствует их стандартному состоянию.

Стандартные потенциалы E° большого числа полуреакций представлены в справочниках. Некоторые из них даны в табл. 7.3. Так же как и стандартные

¹ Благородные металлы, в частности платина, настолько химически инертны, что не взаимодействуют с соединениями, находящимися в растворе, в который эти металлы погружены. Однако на поверхности таких металлов адсорбируются молекулы, атомы или ионы веществ, вступающие в процесс окисления или восстановления.

Таблица 7.3. Стандартные электродные потенциалы полуреакций

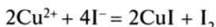
$Ox + ne^- = Red^*$	E°, B
$Cl_2(г.) + 2e^- = 2Cl^-(p.)$	+1,36
$Br_2(p.) + 2e^- = 2Br^-(p.)$	+1,09
$I_2(к.) + 2e^- = 2I^-(p.)$	+0,54
$I_2(p.) + 2e^- = 2I^-(p.)$	+0,65
$S(ромб.) + 2e^- = S^{2-}(p.)$	-0,48
$Cr_2O_7^{2-}(p.) + 14H^+(p.) + 6e^- = 2Cr^{3+}(p.) + 7H_2O(ж.)$	+1,33
$CrO_4^{2-}(p.) + 4H_2O(ж.) + 3e^- = [Cr(OH)_4]^{+}(p.) + 4OH^-(p.)$	-0,13
$CrO_4^{2-}(p.) + 4H_2O(ж.) + 3e^- = Cr(OH)_3(к.) + 5OH^-(p.)$	-0,13
$O_2(г.) + 4H^+(p.) + 4e^- = 2H_2O(ж.)$	+1,23
$O_2(г.) + 2H_2O(ж.) + 4e^- = 4OH^-(p.)$	+0,40
$H_2O_2(p.) + 2H^+(p.) + 2e^- = 2H_2O(ж.)$	+1,78
$H_2O_2(p.) + 2e^- = 2OH^-(p.)$	+0,88
$O_2(г.) + 2H^+(p.) + 2e^- = H_2O_2(p.)$	+0,70
$O_2(г.) + 2H_2O(ж.) + 2e^- = H_2O_2(p.) + 2OH^-(p.)$	-0,08
$SO_4^{2-}(p.) + 4H^+(p.) + 2e^- = SO_2(p.) + 2H_2O(ж.)$	+0,17
$MnO_4^-(p.) + e^- = MnO_4^{2-}(p.)$	+0,56
$MnO_4^-(p.) + 2H_2O(ж.) + 3e^- = MnO_2(к.) + 4OH^-(p.)$	+0,60
$MnO_4^-(p.) + 8H^+(p.) + 5e^- = Mn^{2+}(p.) + 4H_2O(ж.)$	+1,51
$Fe^{3+}(p.) + e^- = Fe^{2+}(p.)$	+0,77
$Cu^{2+}(p.) + I^-(p.) + e^- = CuI(к.)$	+0,86
$Cu^{2+}(p.) + Br^-(p.) + e^- = CuBr(к.)$	+0,64

* Ox — окисленная форма; Red — восстановленная форма.

электродные потенциалы металлов, значения стандартных потенциалов приведены для полуреакций восстановления. Поэтому чем больше значение E° , тем более сильным окислителем является окисленная форма, и, соответственно, чем меньше электродный потенциал, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма, участвующая в полуреакции. Изменение состояния участников полуреакции, естественно, приводит к изменению значения E° . Например, стандартный электродный потенциал восстановления кристаллического иода до иодид-ионов равен 0,54 В, а иода, растворенного

в воде 0,65 В (см. табл. 7.3). Восстановленная форма в полуреакции, имеющей меньший потенциал, может служить восстановителем по отношению к окисленной форме из полуреакции, имеющей больший потенциал.

Вернемся к примерам, приведенным в начале подразд. 7.3. Теперь мы можем объяснить, почему реакция



протекает самопроизвольно, а аналогичная реакция с бромид-ионами — нет. Для этого достаточно сравнить электродные потенциалы полуреакций:

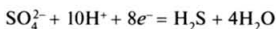


и полуреакций

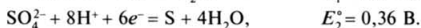


Видно, что электродный потенциал полуреакции I_2/I^- меньше, чем $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}$, поэтому иодид-ионы могут быть восстановителем по отношению к ионам Cu^{2+} . Бромид-ионы, напротив, не способны восстанавливать ионы Cu^{2+} , так как потенциал восстановления брома до бромид-иона больше потенциала полуреакции восстановления катионов меди(II) до CuBr .

Иногда электродный потенциал невозможно измерить экспериментально, тогда его можно рассчитать либо по термодинамическим характеристикам участников, либо по электродным потенциалам других полуреакций, пересчитанным в энергии Гиббса по формуле (7.13). Покажем, как это можно сделать. Найдем потенциал E°_x полуреакции



по известным потенциалам процессов



Нетрудно заметить, что полуреакция $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ представляет собой сумму процессов $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ и $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$. Следовательно, ее энергия Гиббса ΔG_x° (но не потенциал!) будет равна сумме энергий Гиббса этих процессов. Рассчитаем эту сумму, предварительно вычислив из стандартных электродных потенциалов E_1° и E_2° стандартные энергии Гиббса ΔG_1° и ΔG_2° :

$$\Delta G_1^\circ = -nFE_1^\circ = -2 \cdot 96\,485 \cdot 0,14 = -27\,016 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_2^\circ = -nFE_2^\circ = -6 \cdot 96\,485 \cdot 0,36 = -208\,408 \text{ Дж},$$

тогда

$$\Delta G_x^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -27\,016 - 208\,408 = -235\,424 \text{ Дж}.$$

Теперь можно рассчитать стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$:

$$E_x^\circ = -\frac{\Delta G_x^\circ}{nF} = -\frac{-235\,424}{8 \cdot 96\,485} = +0,31 \text{ В}.$$

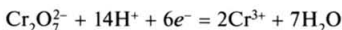
7.4. Зависимость электродного потенциала от активностей реагентов и продуктов реакции. Уравнение Нернста

Стандартные электродные потенциалы, которые приводят в справочниках, соответствуют активностям всех участников полуреакции, равным единице. При изменении активностей электродные потенциалы также меняются. Выражение, определяющее зависимость электродного потенциала E от активностей компонентов окисленной и восстановленной форм полуреакции, называют *уравнением Нернста*¹:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a(\text{Ox}_i)^{\nu_i}}{\prod_j a(\text{Red}_j)^{\nu_j}}, \quad (7.14)$$

где E° — стандартный электродный потенциал полуреакции, В; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T — температура, К; n — число электронов, участвующих в полуреакции; $F = 96\,485$ Кл/моль — число Фарадея; $a(\text{Ox}_i)$ — активность i -го компонента окисленной формы; $a(\text{Red}_j)$ — активность j -го компонента восстановленной формы; ν_i , ν_j — стехиометрические коэффициенты соответствующих компонентов окисленной и восстановленной формы в уравнении полуреакции.

В уравнение Нернста входят активности всех веществ, присутствующих в окисленной и восстановленной формах полуреакции. Например, для полуреакции



уравнение (7.14) записывают так

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^7}$$

Если затем в эту формулу подставить значения постоянных величин R и F , стандартной температуры $T = 298$ К, перейти от натуральных логарифмов к десятичным и учесть, что на практике активности ионов считают равными их концентрациям, а активность воды-растворителя равной единице, можно получить уравнение Нернста для реакции восстановления дихромат-иона до хрома(III) в кислой среде в следующем виде:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} C_{\text{H}^+}^{14}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2} \quad (7.15)$$

Из уравнения (7.15) следует, что электродный потенциал полуреакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ сильно зависит от кислотности среды. Так, при изменении pH от

¹ Уравнение Нернста можно вывести, комбинируя формулу (2.10), определяющую зависимость ΔG от активности вещества, и выражение (7.13).

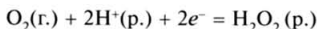
0 (сильнокислый раствор) до 5 (слабокислый раствор) значение E° меняется от 1,33 до 0,64 В. Это объясняет, почему при увеличении pH окислительная способность дихромат-ионов уменьшается.

В общем виде после перечисленных преобразований уравнение Нернста записывают так

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod_i C(\text{Ox}_i)^{v_i}}{\prod_j C(\text{Red}_j)^{v_j}}, \quad (7.16)$$

где $C(\text{Ox}_i)$, $C(\text{Red}_j)$ — концентрация i -й окисленной формы и j -й восстановленной формы соответственно.

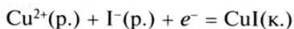
Составим в качестве примера уравнения Нернста еще для двух полуреакций. В первой в составе окисленной формы присутствует газообразное вещество



Активность этого газообразного вещества в уравнении (7.14) заменяем на его парциальное давление и получаем

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{O}_2} C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}}.$$

Во второй полуреакции



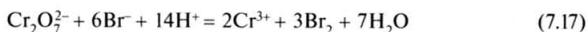
продукт восстановления ионов Cu^{2+} — малорастворимое вещество CuI , активность которого равна единице, поэтому

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{I}^-}.$$

7.5. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

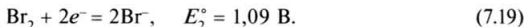
Значения электродных потенциалов полуреакций используют для расчета разности потенциалов ΔE окислительно-восстановительной реакции и определения направления ее протекания. При положительном значении ΔE самопроизвольно протекает реакция в прямом направлении, а при отрицательном — в обратном.

Покажем, как рассчитать разность электродных потенциалов окислительно-восстановительной реакции на примере реакции дихромата калия с бромидом калия в кислой среде. Запишем ее ионно-молекулярное уравнение



Если активности всех участников реакции (7.17) равны единице, то для расчета разности электродных потенциалов можно воспользоваться справоч-

ными значениями E° полуреакций $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ и Br_2/Br^- . Еще раз напомним, что в справочниках все полуреакции независимо от реального направления их протекания принято записывать как процессы восстановления:



Полное уравнение реакции (7.17) получается путем вычитания из полуреакции (7.18) полуреакции (7.19), умноженной на 3, а разность стандартных электродных потенциалов — вычитанием из потенциала окислителя — дихромат-иона (E_1°) потенциала восстановителя — бромид-иона (E_2°):

$$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 1,33 - 1,09 = 0,24 \text{ В}.$$

Положительное значение ΔE° позволяет сделать вывод, что при стандартных активностях всех участвующих в реакции частиц взаимодействие дихромата калия с бромидом калия в кислой среде протекает самопроизвольно. Отметим, что разность электродных потенциалов характеризует энергию, которую приобретает один электрон при переносе от восстановителя к окислителю. Поэтому для оценки возможности самопроизвольного прохождения этого переноса, т.е. протекания окислительно-восстановительной реакции, число переносимых электронов учитывать не нужно.

Если же реальные состояния участников реакции отличаются от стандартных, то электродные потенциалы составляющих ее полуреакций следует вычислять по уравнению Нернста. Допустим, например, что реакция (7.17) протекает при pH среды, равном 5, и следующих концентрациях реагентов: $C_{\text{Br}_2} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{Br}^-} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{Cr}^{3+}} = 0,1$ моль/л.

В этом случае реальные потенциалы полуреакций (7.18), (7.19) равны

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} C_{\text{H}^+}^{14}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,01 \cdot (10^{-5})^{14}}{0,1^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{10^{-72}}{10^{-2}} = 0,64 \text{ В}, \\ E_2 &= E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Br}_2}}{C_{\text{Br}^-}^2} = 1,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,0001} = 1,18 \text{ В}, \end{aligned}$$

тогда разность электродных потенциалов реакции:

$$\Delta E = 0,64 - 1,18 = -0,54 \text{ В}.$$

Отрицательное значение разности электродных потенциалов говорит о том, что при указанных концентрациях реагентов окисления бромид-ионов дихромат-ионами не происходит. Самопроизвольной (в термодинамическом смысле) является обратная реакция, в которой бром окисляет хром(III) до хрома(VI).

7.6. Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

Как и для любого химического процесса, для окислительно-восстановительной реакции можно рассчитать константу равновесия. При температуре T ее вычисляют по стандартной энергии Гиббса процесса:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

или по разности стандартных электродных потенциалов реакции:

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}. \quad (7.20)$$

При стандартной температуре ($T = 298 \text{ K}$) и после подстановки значений R и F уравнение (7.20) принимает вид

$$\lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059}, \quad (7.21)$$

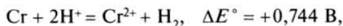
где ΔE° — разность стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительной реакции; n — полное число электронов, приобретаемых окислителем или, что то же самое, теряемых восстановителем.

Для реакции (7.17) расчет по уравнению (7.21) дает

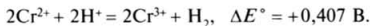
$$\lg K = \frac{6 \cdot 0,24}{0,059} = 24,41, \quad K = 2,55 \cdot 10^{24}.$$

Напомним, что константа равновесия указывает только направление смещения равновесия, но не возможность протекания реакции при заданных концентрациях реагирующих веществ. Как показано в предыдущем подразделе, для того чтобы сделать вывод о возможности протекания реакции, необходимо рассчитать разность реальных электродных потенциалов ΔE , а не стандартное значение ΔE° .

Возможность протекания реакции определяется не только термодинамическими, но и кинетическими параметрами процесса. Нередко бывает так, что реакция, для которой $\Delta E > 0$, имеет высокую энергию активации и поэтому при обычных условиях практически не идет. Именно по этой причине, например, при взаимодействии хрома с разбавленной кислотой реакция останавливается на стадии образования ионов Cr^{2+} :



хотя процесс дальнейшего окисления ионов Cr^{2+} до Cr^{3+} также является самопроизвольным:

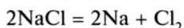


7.7. Электролиз

Электролизом называют окислительно-восстановительные процессы, происходящие при прохождении через электролит электрического тока. В отличие от гальванического элемента, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрический ток, при электролизе, напротив, электрическая энергия превращается в химическую.

Электролиз проводят в электролизерах; схема электролизера показана на рис. 7.5. Электроды в электролизере могут быть как металлическими, так и неметаллическими, например графитовыми. Один из электродов (*анод*) подключают к положительному полюсу внешнего источника тока, второй (*катод*) — к отрицательному. Отрицательно заряженные ионы движутся к аноду, где отдают свои электроны, т.е. окисляются. На катоде положительно заряженные частицы принимают электроны, т.е. восстанавливаются. Катодное пространство обычно отделяют от анодного с помощью *диафрагмы* — пористой перегородки, проницаемой для ионов, которая препятствует смешиванию продуктов, выделяющихся на аноде и катоде. Напряжение, прилагаемое к электродам в электролизере, в идеальном случае должно быть равно разности электродных потенциалов протекающих на катоде и аноде реакций.

Проще всего предсказать продукты электролиза расплавленных средних солей. Например, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде ионы Na^+ присоединяют электроны, на аноде ионы Cl^- отдают их. В результате протекает реакция



При электролизе водных растворов на электродах могут разряжаться не только ионы, входящие в состав электролита, но и продукты диссоциации воды — ионы H^+ (H_3O^+) и OH^- :



В этом случае на катоде выделяется водород, на аноде — кислород. Это происходит, например, при электролизе разбавленных растворов солей активных металлов, таких как сульфат натрия или нитрат калия. Роль электролита при этом сводится лишь к обеспечению высокой электропроводности

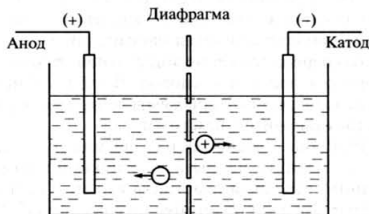


Рис. 7.5. Схема электролизера

раствора, так как в отсутствие соли электролиз воды, т.е. разложение ее на кислород и водород, происходит очень медленно из-за малого количества ионов.

Поскольку среда растворов солей, подобных сульфату натрия и нитрату калия, близка к нейтральной, электродные потенциалы реакций (7.22) и (7.23) значительно отличаются от стандартных значений 0 и 0,40 В соответственно. При рН равном 7 электродные потенциалы реакций можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0,059}{2} \lg(10^{-7})^2 = -0,41 \text{ В},$$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 - \frac{0,059}{4} \lg(10^{-7})^4 = 0,81 \text{ В}.$$

Исходя из этих значений следует ожидать, что при электролизе водных растворов солей, среда которых близка к нейтральной, на катоде должны выделяться металлы, стандартный электродный потенциал которых больше $-0,41 \text{ В}$ (из приведенных в табл. 7.2 это — кадмий, никель и все следующие за ними в ряду напряжений металлы), а на аноде — неметаллы, для которых E° меньше $0,81 \text{ В}$ (например, сера и иод). В действительности ситуация более сложная, так как стандартные электродные потенциалы восстановления катионов и окисления анионов в соответствии с уравнением Нернста тоже зависят от их концентраций. Например, при электролизе разбавленного раствора хлорида натрия на аноде образуется кислород, тогда как при высоких концентрациях хлорид-ионов происходит выделение свободного хлора.

На практике электролизом водных растворов солей могут быть получены даже такие активные металлы, как железо и цинк. Это возможно благодаря тому, что хотя восстановление ионов H^+ термодинамически более выгодно, чем восстановление ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} , скорость процесса образования водорода сильно зависит от материала электрода и в ряде случаев очень мала. Для того чтобы ее увеличить, к электродам нужно приложить существенно более высокое напряжение, чем то, которое необходимо с термодинамической точки зрения. При таком напряжении одновременно с выделением водорода могут идти процессы восстановления цинка и железа из водных растворов.

Разницу между напряжением, необходимым для протекания реакции с заметной скоростью, и разностью электродных потенциалов называют *перенапряжением*. Перенапряжение зависит как от химической природы окисляющихся или восстанавливающихся частиц, так и от материала электродов. Особенно велико перенапряжение тогда, когда продуктами реакции являются газы, например водород и кислород. В табл. 7.4 приведены потенциалы различных электродов, при которых выделение газообразного водорода H_2 из растворов кислот становится заметным.

Символом Pt/Pt обозначена так называемая «платинированная платина», т.е. пластинка из платины, покрытая частичками платины размером от 10 до 100 нм. Напомним, что такая пластинка входит в состав стандартного водородного электрода. На этой пластинке полуреакция (7.22) идет в обе стороны без кинетических затруднений, так что перенапряжение равно нулю. Однако уже на поверхности гладкой пластинки из той же платины перенапряжение

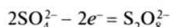
Таблица 7.4. Потенциалы выделения водорода на различных электродах при pH 0

Электрод	Электролит	Потенциал, В	Электрод	Электролит	Потенциал, В
Pt/Pt	H ₂ SO ₄	0	Fe	HCl	-0,70
Pt	HCl	-0,1	Cu	H ₂ SO ₄	-0,80
W	HCl	-0,23	Zn	H ₂ SO ₄	-1,24

вполне заметно. А перенапряжение выделения водорода на поверхности цинка значительно больше, чем стандартный потенциал этого металла, что и делает возможным получение цинка при электролизе водных растворов его солей.

Аналогичные явления наблюдают и при выделении кислорода. Поэтому при электролизе водных растворов можно получить те вещества, которые не реагируют с водой при условиях электролиза. Это — все неметаллы кроме фтора и большинство металлов за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, магния и алюминия.

Продуктами электролиза не обязательно являются простые вещества. Например, при электролизе концентрированной серной кислоты на аноде образуется пероксодисерная кислота H₂S₂O₈:



Этот и подобные ему процессы получили название *анодного окисления*.

Электролиз используют для промышленного получения алюминия, хлора, водорода, гидроксида натрия, очистки (рафинирования) меди, для создания металлических покрытий и в ряде других технологических процессов.

7.8. Химические источники тока

При раздельном протекании процессов окисления и восстановления энергии, выделяющаяся в результате окислительно-восстановительной реакции, может быть превращена в электрическую работу. Такое преобразование осуществляется в химических источниках электрического тока — гальванических и топливных элементах, а также аккумуляторах. В химических источниках тока может использоваться лишь небольшое число реакций, удовлетворяющих определенным требованиям. Во-первых, это должны быть реакции, имеющие достаточно большую и не изменяющуюся во время работы разность электродных потенциалов. Во-вторых, реагирующие вещества не должны взаимодействовать друг с другом слишком быстро, так как источник тока предназначен для продолжительной работы. В-третьих, должны быть сведены к минимуму различные побочные процессы. И, наконец, в-четвертых, выбранная реакция должна быть удобна для практической реализации, т.е. среди ее участников не должно быть дорогостоящих, взрывоопасных, ядовитых веществ, газов и т.д.

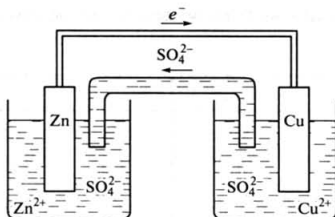
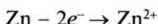
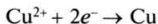


Рис. 7.6. Схема элемента Даниэля

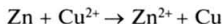
Простейшим примером химического источника тока является элемент Даниэля (рис. 7.6), разработанный в 1830-е гг. Он состоит из цинковой и медной пластинок, помещенных в растворы сульфата цинка и сульфата меди(II) соответственно. При замыкании электрической цепи атомы цинка на поверхности цинковой пластинки окисляются до ионов с высвобождением электронов:



По внешней цепи электроны перемещаются к медному электроду и восстанавливают ионы меди до атомов:



Суммарная реакция химического превращения, приводящая к генерации электрической энергии, имеет вид



При активностях ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} , равных единице, разность электродных потенциалов этого элемента составляет

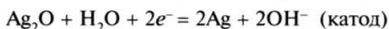
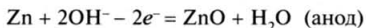
$$\Delta E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Как и при электролизе, электрод, на котором происходит процесс окисления, называют *анодом*; электрод, на котором идет восстановление, — *катодом*. В элементе Даниэля анодом является цинковый электрод, приобретающий при работе отрицательный заряд, катодом — медный, заряд которого имеет знак «плюс».

Обратим внимание на то, что заряды анода и катода в гальваническом элементе и в электролизере имеют противоположные знаки: в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно, а в электролизере — положительно, соответственно в гальваническом элементе катод имеет знак «+», а в электролизере «-». Такое различие обусловлено тем, что в гальваническом элементе процессы окисления (отдачи электронов) и восстановления (присоединения электронов) идут самопроизвольно, и на аноде возникает избыток электронов, а на катоде — недостаток. Напротив, процесс электролиза самопроиз-

вольным не является и протекает за счет совершения над системой внешней работы. Поэтому для того чтобы заставить частицы отдавать электроны, т.е. окисляться, на аноде нужно создать положительный заряд. В свою очередь чтобы заставить частицы принимать электроны, на катоде должен иметься их избыток, т.е. отрицательный заряд.

В современных гальванических элементах в качестве анода чаще всего используют цинк, а материалом катода являются оксиды менее активных металлов: марганца, серебра, ртути и т.д. Кроме того, в гальванических элементах используют один электролит, а не два, что сильно упрощает их конструкцию. Примером широко используемых в последние годы источников тока является серебряно-цинковый элемент (рис. 7.7). Катодным материалом, т.е. окислителем, в этом элементе является оксид серебра(I), а электролитом — раствор гидроксида калия. При работе серебряно-цинкового элемента протекают следующие полуреакции:



Суммарная реакция:



Серебряно-цинковые элементы довольно дорогие, однако они способны генерировать большое количество электрической энергии на единицу массы. Поэтому миниатюрные серебряно-цинковые батарейки применяют там, где требуется обеспечить продолжительную работу источника тока при его минимальной массе: в наручных часах, калькуляторах, космической технике и т.п.

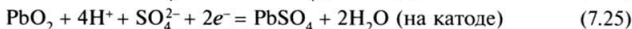
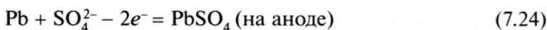
Гальванические элементы работают до тех пор, пока окислитель и восстановитель не израсходуются. В некоторых случаях отработанный элемент можно вернуть в его исходное состояние, после чего он будет способен работать снова; такие элементы называют *аккумуляторами*. В них попеременно проходят процессы разрядки, т.е. выделения электрической энергии в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, и зарядки, т.е. образования исходных реагентов в результате электролиза. Реакций, пригодных для использования в аккумуляторах, еще меньше, чем для гальванических элементов. Наиболее распространенными являются два типа аккумуляторов — свинцовый и железо-никелевый.

Схема свинцового аккумулятора показана на рис. 7.8. Анодом в нем являются пластинки, изготовленные из губчатого свинца, катодом — диоксид



Рис. 7.7. Схема серебряно-цинкового элемента

свинца PbO_2 , нанесенный на свинцовую решетку. Для анода и катода используют один и тот же электролит — серную кислоту, поэтому катодное и анодное пространство в свинцовых аккумуляторах не разделяют. На электродах свинцового аккумулятора протекают следующие полуреакции:



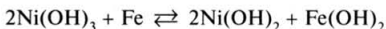
Суммарная работа свинцового аккумулятора описывается уравнением



Прямая реакция соответствует разрядке, обратная — зарядке.

Напряжение ΔE исправного свежезаряженного свинцового аккумулятора равно 2,1 В, однако по мере разрядки аккумулятора оно уменьшается. Когда напряжение становится меньше значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор перезаряжают. Для перезарядки через аккумулятор пропускают ток от внешнего источника таким образом, чтобы электродные процессы (7.24) и (7.25) протекали в обратном направлении. Через некоторое время аккумулятор вновь годен к эксплуатации, т.е. сульфат свинца(II) в нем превращается в металлический свинец и в оксид свинца(IV). Если зарядку свинцового аккумулятора вовремя не прекратить, то в нем начнется электролиз воды — в таких случаях говорят, что аккумулятор «закипел».

В железо-никелевом аккумуляторе окислителем является гидроксид никеля(III), а восстановителем — железо. Его работа основана на химической реакции



Электролитом является раствор гидроксида калия, поэтому такие аккумуляторы называют щелочными.

Еще одна разновидность химических источников тока — *топливный элемент*. Этот источник тока отличается от гальванического элемента тем, что восстановитель и окислитель не закладывают в него заранее, а непрерывно подают к аноду и катоду в процессе работы. Поэтому, в принципе, топливный элемент может работать все время, пока подводят реагенты и отводят продукты реакции.

Схема водородно-кислородного топливного элемента показана на рис. 7.9. К аноду подают водород (восстановитель), к катоду — кислород или воздух, содержащий кислород (окислитель). Между электродами находится электролит — раствор щелочи. На аноде идет окисление водорода



на катоде — восстановление кислорода

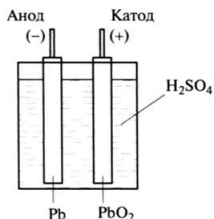
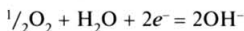


Рис. 7.8. Схема свинцового аккумулятора

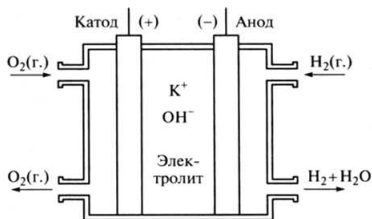
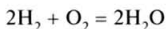


Рис. 7.9. Схема водородно-кислородного топливного элемента

Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Таким образом, химическая энергия реакции



превращается в электрическую.

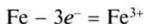
В современных топливных элементах используют твердые электролиты, например твердый раствор оксида иттрия Y_2O_3 в оксиде циркония ZrO_2 . Такие элементы можно эксплуатировать при высоких (порядка 700°C) температурах.

7.9. Коррозия

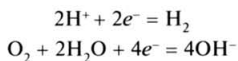
Коррозией называют разрушение металлических изделий при взаимодействии с окислителями, содержащимися в окружающей среде (водой, кислородом, ионами H^+ , оксидами серы и азота и т.д.). Наибольшие последствия для экономики имеет коррозия железа. Ежегодные мировые потери этого металла и его сплавов от коррозии превышают 100 млн т.

При атмосферной коррозии, т.е. при взаимодействии с воздухом, на поверхности некоторых металлов (Al, Cr, Ni, Zn) возникает оксидная пленка, защищающая их от дальнейшего разрушения. Однако образующийся на поверхности железа гидрат оксида железа(III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ защитными свойствами не обладает.

Наиболее распространенный вид коррозии — *электрохимическая коррозия*. Она происходит при взаимодействии металлов с водой, различными водными растворами и влажным воздухом. При этом железо окисляется:



а ионы водорода или молекулы кислорода восстанавливаются:



При контакте между различными металлами электрохимическая коррозия может как ускоряться, так и замедляться. Допустим, что с железной пластинкой соединена пластинка менее активного металла, например меди. Тогда, как и в гальваническом элементе, между ними возникнет разность потенциалов: «+» на железе и «-» на меди. Эта разность потенциалов будет способствовать как процессу окисления железа, так и процессам восстановления, которые будут протекать на поверхности медной пластинки. Поэтому контакт железа с менее активными металлами, как правило, значительно увеличивает скорость коррозии железа.

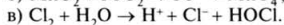
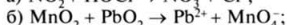
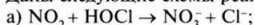
Противоположный эффект возникает, если железо контактирует с более активным металлом, например с цинком. В этом случае на поверхности железа идут процессы восстановления, а ускоренно окисляется, т.е. корродирует, цинк. Замедление коррозии железных изделий, соединенных с более активными металлами, носит название *электрохимического протектирования*. Этим способом защищают от коррозии стальные конструкции железнодорожных мостов, трубопроводы, опоры высоковольтных линий электропередач и другие подобные объекты. Отметим, что покрытие цинком обеспечивает двойную защиту железа: пока слой цинка не нарушен, он просто предохраняет железное изделие от контакта с окислителем, а после частичного разрушения защитного слоя остатки цинка замедляют коррозию железа по механизму электрохимического протектирования. Поскольку при контакте с железом более активный металл ускоренно разрушается, не рекомендуется подсоединять к железным трубам алюминиевые радиаторы и вентили, так как срок их службы окажется крайне непродолжительным.

Чтобы предохранить металлические изделия от коррозии, на их поверхности создают защитные покрытия, препятствующие взаимодействию металла с окружающей средой. Например, поверхность железа лакируют, красят, покрывают цинком и оловом, хромируют и никелируют.

Для замедления процессов коррозии применяют также *ингибиторы коррозии* — вещества, которые соединяются с наиболее реакционноспособными участками поверхности металла и тем самым пассивируют ее, т.е. снижают ее химическую активность. Одним из ингибиторов коррозии железа является уротропин $C_6H_{12}N_4$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Даны следующие схемы реакций:



Укажите: 1) окислитель; 2) восстановитель; 3) продукт восстановления окислителя; 4) продукт окисления восстановителя.

2. Какие из веществ H_2S , $CuSO_4$, HNO_3 , NO_2 , CO_2 , Ag , H_2SO_4 , H_2 , O_2 , F_2 , Na , H_2O , H_2O_2 : а) могут быть только окислителями; б) могут быть только восстановителями; в) могут быть окислителями и восстановителями; г) не могут быть ни окислителями, ни восстановителями?
3. Какую максимальную положительную и отрицательную степень окисления может иметь элемент 15-й группы Периодической таблицы Д. И. Менделеева?
4. Можно ли в гальваническом элементе вместо солевого мостика использовать металлическую проволоку?

5. В каких единицах измеряют электродный потенциал полуреакции? Может ли он быть: а) положительным; б) отрицательным; в) равным нулю?
6. Что можно сказать о свойствах окисленной и восстановленной формы полуреакции, если ее стандартный электродный потенциал: а) значительно больше нуля; б) значительно меньше нуля?
7. Напишите уравнение Нернста для следующих полуреакций:
а) $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$;
б) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.
8. Почему окислительная способность дихромат-иона зависит от pH среды? Как она изменяется при переходе от кислой к щелочной среде?
9. Может ли быть самопроизвольной реакция между окислителем и восстановителем, если разность их стандартных электродных потенциалов имеет отрицательное значение? Ответ поясните.
10. Какие продукты могут образоваться при электролизе: а) расплава хлорида натрия; б) раствора хлорида натрия?
11. Что общего у гальванического элемента, аккумулятора и топливного элемента? Чем они отличаются друг от друга?
12. Перечислите важнейшие способы защиты металлов от коррозии. Приведите примеры использования этих способов в быту.

СТРОЕНИЕ АТОМА

8.1. Современные представления о строении атома

Первый вариант современной модели строения атома был предложен Э. Резерфордом в 1911 г.: вокруг положительно заряженного ядра вращаются электроны, компенсирующие ядерный заряд. Эта модель получила название *планетарной*. При многих своих достоинствах она противоречила законам электродинамики, согласно которым электрон, вращающийся вокруг ядра, т. е. движущийся с ускорением, должен излучать электромагнитные волны, а следовательно, непрерывно терять энергию и приближаться к ядру.

Первая количественная теория строения атома принадлежит Н. Бору. Опираясь на идею М. Планка о квантовании энергии, Н. Бор постулировал, т. е. принял без доказательства, устойчивость некоторых орбит атома Резерфорда. Результаты расчета спектра атома водорода по теории Бора очень хорошо согласовывались с опытом. Однако эта теория не смогла объяснить строение многоэлектронных атомов и тем более молекул.

Действительно строгую теорию, позволяющую, хотя бы в принципе, рассчитать все наблюдаемые свойства атомов, удалось создать лишь на основе возникшей в 1924—1928 гг. *квантовой механики*.

На сегодняшний день не вызывает сомнения, что атом состоит из электронов и ядра, в состав которого входят протоны и нейтроны. Некоторые характеристики протона, нейтрона и электрона приведены в табл. 8.1. Между атомным ядром и электронами действуют электростатические силы. Они намного больше сил гравитационного и магнитного взаимодействия ядра и электронов¹, поэтому при описании поведения электронов в атомах достаточно учитывать только силы электростатического взаимодействия.

В атомном ядре протоны и нейтроны притягиваются друг к другу за счет так называемых ядерных сил. На малых расстояниях (порядка 10^{-15} м) эти силы в сотни раз превосходят электростатические, но с увеличением расстояния они очень быстро убывают и в химических процессах не играют практически никакой роли.

Размеры атомов и составляющих их частиц очень малы. Например, среднее расстояние от электрона до ядра в атоме водорода равно $7,9 \cdot 10^{-11}$ м, или 79 пм (1 пикометр (пм) = 10^{-12} м). Еще меньше размеры атомных ядер — примерно 10^{-15} м, а размер электрона пока не удалось определить ни в одном эксперименте; известно лишь, что он менее 10^{-18} м. Поскольку размеры ядра и электронов пренебрежимо малы по сравнению с расстоянием между ними, эти частицы можно рассматривать как материальные точки.

¹ Например, в атоме водорода энергия электростатического взаимодействия электрона и ядра примерно в 10^7 раз больше, чем магнитного, и в 10^{39} раз больше, чем гравитационного.

Таблица 8.1. Физические характеристики электрона, протона и нейтрона

Характеристика	Электрон	Протон	Нейтрон
Масса покоя, кг	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$
Заряд, Кл	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	0
Собственный магнитный момент, Дж/Тл	$-9,28 \cdot 10^{-24}$	$+1,411 \cdot 10^{-26}$	$-9,66 \cdot 10^{-27}$

Масса электрона намного меньше массы атомных ядер. Поэтому считают, что массивное ядро в атоме неподвижно, а электроны движутся вокруг него. Впрочем, привычные для нас представления о движении неприменимы к микрочастицам. Их поведение разительно отличается от всего того, что происходит в окружающем нас мире и поэтому кажется удивительным и непонятным.

Для описания поведения электронов в атомах используют понятия квантовой механики. Рассмотрим основные отличия квантовой механики от классической.

1. Материальное тело (или система тел), описываемое законами классической механики, может непрерывно, т.е. плавно, изменять свою энергию. В противоположность этому электрон в микросистеме (атоме) должен находиться в одном из так называемых *стационарных состояний*, каждое из которых характеризуется строго определенной энергией E . Стационарное состояние с наименьшей возможной энергией называют *основным*, все остальные — *возбужденными*. При переходе электрона из одного стационарного состояния в другое его энергия изменяется скачкообразно, т.е. определенными порциями, которые называют *квантами*.

2. В классической механике для любой частицы могут быть одновременно со сколь угодно высокой точностью определены любые характеристики, например координата, скорость, энергия и импульс¹. В микромире принципиально невозможно одновременно точно измерить все характеристики микрочастицы, в частности — электрона: чем точнее заданы одни, тем с меньшей точностью можно установить другие. Это свойство частиц микромира выражают в виде так называемых *соотношений неопределенности*. Важнейшим из них является *соотношение неопределенностей координаты частицы и ее импульса*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq h/(2\pi), \quad (8.1)$$

где Δx — неопределенность, с которой задана какая-либо координата частицы; Δp_x — неопределенность проекции импульса частицы на соответствующую координатную ось; h — постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Соотношение (8.1) означает, что электрон не может иметь точно определенные координаты, так как в этом случае полностью неопределенным станет его импульс. И наоборот, электрон не может обладать строго определенным импульсом, поскольку неопределенность его координаты Δx станет тогда бес-

¹ Импульс в классической механике — произведение скорости частицы на ее массу.

конечно большой, так что понятие местонахождения электрона просто теряет смысл.

3. В окружающем нас мире все материальные тела движутся по определенным траекториям и с определенными скоростями, поэтому в любой момент времени можно указать их положение в пространстве. Переход же электрона из одной области пространства в другую происходит так, как будто он движется не по одному, а одновременно по всем возможным путям. При этом, естественно, такие понятия, как траектория и скорость его движения теряют смысл. Поэтому квантовая механика дает *вероятностное описание* поведения электрона, т. е. позволяет определить, в какой области пространства вероятность обнаружения электрона больше, а в какой — меньше. Эту вероятность можно рассчитать, зная волновую функцию $\psi(x, y, z)$, которую находят, решив одно из волновых уравнений. Простейшим из них является *уравнение Шрёдингера*. Для электрона, входящего в состав атома водорода, уравнение Шрёдингера имеет вид¹

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi, \quad (8.2)$$

где e , m_e — заряд и масса электрона соответственно; ϵ_0 — фундаментальная электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/(м² · Н)); координаты электрона x , y , z отсчитывают от точки, в которой находится атомное ядро.

Для каждого возможного состояния электрона решение уравнения (8.2) дает соответствующие ему волновую функцию ψ и энергию E . При этом несколько состояний, описываемых различными волновыми функциями, могут иметь одинаковую энергию. Зная волновую функцию электрона, можно определить вероятность w его нахождения в заданной области пространства объемом ΔV . Если этот объем невелик и в его пределах функция ψ имеет практически постоянное значение, то вероятность вычисляют по формуле

$$w(x, y, z) = \Delta V |\psi(x, y, z)|^2,$$

где x , y , z — координаты точки, находящейся внутри объема ΔV .

Говорят, что величина $|\psi(x, y, z)|^2$ определяет *плотность вероятности нахождения электрона*, или просто — *электронную плотность* в точке с координатами (x, y, z) . Иными словами, чем больше квадрат модуля волновой функции в какой-либо точке, тем выше вероятность присутствия электрона вблизи нее.

Уравнение Шрёдингера хорошо описывает атомы начала Периодической системы элементов — от водорода и примерно до середины четвертого периода. Для последующих атомов приходится использовать более сложные волновые уравнения, учитывающие эффекты, связанные с теорией относительности Эйнштейна.

¹ При записи уравнения (8.2) использованы оговоренные выше приближения: атомное ядро и электрон — материальные точки; ядро неподвижно; между ядром и электроном нет никаких взаимодействий кроме электростатических. Уравнение (8.2) приведено не для запоминания, а только для того, чтобы дать представление о сложности решаемой задачи.

8.2. Атомные орбитали

Волновые функции ψ , получаемые при решении уравнения Шрёдингера для атома водорода¹, называют *атомными орбиталями*. По установившейся традиции про электрон, поведение которого описывается какой-либо атомной орбиталью, говорят, что он занимает эту орбиталь или находится на ней.

Атомные орбитали характеризуют при помощи трех квантовых чисел²: главного, орбитального и магнитного. Эти числа могут принимать только определенные целые значения, которые входят в выражения, используемые для вычисления некоторых характеристик атомной орбитали.

Главное квантовое число n принимает значения от 1 до $+\infty$. Оно входит в выражение для расчета энергии электрона в атоме водорода³:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2},$$

поэтому все атомные орбитали водорода с одинаковыми значениями n и различными другими квантовыми числами имеют одинаковую энергию. Совокупность атомных орбиталей, имеющих одинаковое значение n , называют *энергетическим уровнем*.

Орбитальное квантовое число l определяет тип пространственного распределения волновой функции. На каждом энергетическом уровне оно может иметь значения от 0 до $n - 1$. Так, при $n = 1$ орбитальное число l принимает одно-единственное значение — $l = 0$; при $n = 2$ — $l = 0, 1$; при $n = 3$ — $l = 0, 1, 2$ и т.д. Вместо численных значений l обычно применяют буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число.....	0	1	2	3	4	5
Обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Поэтому говорят, что на первом энергетическом уровне есть только *s*-орбиталь, на втором — *s*- и *p*-орбитали, на третьем — *s*-, *p*- и *d*-орбитали и т.д.

Магнитное квантовое число m_l принимает значения от $-l$ до $+l$; оно характеризует орбитали с заданным значением l . При $l = 0$ возможно единственное значение $m_l = 0$, поэтому *s*-орбиталь на любом энергетическом уровне только одна. При $l = 1$ разрешенные значения $m_l = -1, 0, 1$; следовательно, *p*-орбиталей на каждом энергетическом уровне три. Значению $l = 2$ соответствует пять допустимых значений $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$, т.е. пять атомных *d*-орбиталей.

При качественном описании строения атома в обозначения атомных орбиталей включают не численные значения m_l , а указывают символы коорди-

¹ Атом водорода — это единственный атом, для которого уравнение Шрёдингера можно решить точно.

² В процессе решения уравнение Шрёдингера разделяют на три более простых уравнения, в которые входит только одна из пространственных переменных. Каждое из квантовых чисел относится к одному из этих трех уравнений.

³ Все обозначения в выражении имеют такой же смысл, как и в уравнении (8.2).

Таблица 8.2. Обозначения и квантовые числа атомных орбиталей первых четырех энергетических уровней

Обозначение атомных орбиталей	n	l	m_l	Число атомных орбиталей
1s	1	0	0	1
2s	2	0	0	1
$2p_x, 2p_y, 2p_z$		1	от -1 до 1	3
3s	3	0	0	1
$3p_x, 3p_y, 3p_z$		1	от -1 до 1	3
$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$		2	от -2 до 2	5
4s	4	0	0	1
$4p_x, 4p_y, 4p_z$		1	от -1 до 1	3
$4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{z^2}$		2	от -2 до 2	5
$4f_{xyz}, 4f_{x(z^2-y^2)}, 4f_{y(x^2-z^2)}, 4f_{z(x^2-y^2)}, 4f_{x^3}, 4f_{y^3}, 4f_{z^3}$		3	от -3 до 3	7

натных направлений (x, y, z). Например, три p -орбитали на втором энергетическом уровне обозначают следующим образом: $2p_x, 2p_y, 2p_z$; пять d -орбиталей на третьем уровне: $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ и т. п.

В табл. 8.2 приведены обозначения всех атомных орбиталей первых четырех энергетических уровней.

В качестве примера для некоторых из них даны аналитические выражения (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Аналитические выражения некоторых атомных орбиталей водорода

Орбиталь	Аналитическое выражение
1s	$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$
$2p_x$	$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} x e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2}}$
$2p_z$	$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} z e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{2}}$
$3d_{xy}$	$\psi = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} x y e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{3}}$

Как и многие другие математические функции, атомные орбитали могут иметь положительные и отрицательные значения. Например, $1s$ -орбиталь положительная при всех значениях аргументов, а из выражения, описывающего $2p_x$ -орбиталь, видно, что она отрицательная при $x < 0$ и положительная при $x > 0$. Сам по себе знак волновой функции ψ физического смысла не имеет, так как при вычислении электронной плотности волновые функции возводят в квадрат. Однако при описании химической связи важно, совпадают или различаются знаки атомных орбиталей в области, где орбитали перекрываются. Отметим, что знак волновой функции — это совсем не знак заряда электрона, который отрицателен всегда.

8.3. Графическое представление атомных орбиталей

Для наглядности волновые функции (атомные орбитали) представляют графически. Поскольку эти функции зависят от трех переменных, для построения их графиков потребовалось бы четырехмерное пространство. Чтобы получить изображение на плоскости, обращаются к различным упрощенным способам.

Чаше всего графически представляют не саму волновую функцию, а квадрат ее модуля $|\psi(x, y, z)|^2$, т.е. электронную плотность.

На рис. 8.1 представлено распределение электронной плотности для $1s$ -орбитали атома водорода. Вероятность появления электрона в различных областях пространства изображена в виде распределения точек: чем чаще электрон оказывается в том или ином месте, тем гуще расположены там точки. Видно, что максимальная электронная плотность наблюдается вблизи атомного ядра, имеющего координаты $x = 0, y = 0$. Вместе с тем электрон можно обнаружить и на большом удалении от ядра, хотя вероятность этого намного меньше.

Распределение электронной плотности, изображенное на рис. 8.1, полностью согласуется с аналитическим выражением для волновой функции $1s$ -орбитали (см. табл. 8.3), из которого следует, что волновая функция (а следовательно, и квадрат ее модуля — электронная плотность) достигает максимума в начале координат и убывает по мере удаления от него, асимптотически стремясь к нулю.

На рис. 8.2 изображены атомные орбитали $2p_x$ и $3d_{xy}$. Электрон, занимающий $2p_x$ -орбиталь, может оказаться в одной из двух симметричных областей, разделенных плоскостью, проходящей через атомное ядро и перпендикулярной координатной оси x . В этой плоскости волновая функция, а следовательно, и электронная плотность равны нулю. Электрон, находящийся на орбитали $3d_{xy}$, образует четыре области ненулевой электронной плотности, разделенные двумя плоскостями с нулевым значением ψ .

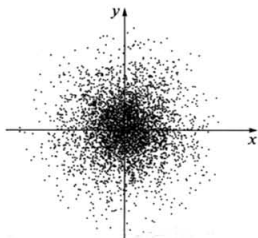


Рис. 8.1. Распределение электронной плотности для $1s$ -орбитали атома водорода

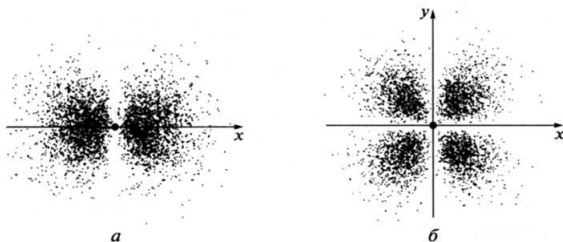


Рис. 8.2. Распределение электронной плотности для $2p_x$ -орбитали (а) и $3d_{xy}$ -орбитали (б) в виде сгущения точек (в центре системы координат расположено атомное ядро)

Возникает вопрос: как электрон переходит из одной области пространства в другую, пересекая плоскости, в которых вероятность его появления равна нулю. Для частиц макромира это невозможно. Однако поведение электрона совершенно не похоже ни на одно из тех явлений, с которыми мы встречаемся в обыденной жизни.

Иногда графики волновых функций представляют с помощью *изолиний*¹, т. е. линий, соединяющих точки с одинаковым значением $\psi(x, y, z)$; примеры приведены на рис. 8.3. Изолинии, соответствующие положительным значениям ψ , принято изображать сплошной линией, отрицательным значениям — пунктирной.

Чтобы дать представление о пространственном распределении электронной плотности, используют так называемые *граничные поверхности*. Для их построения берут совокупность точек, в которых $|\psi|^2$ имеет одинаковое значение. Соединив эти точки между собой, получают замкнутую поверхность. Обычно граничные поверхности строят так, чтобы вероятность обнаружения

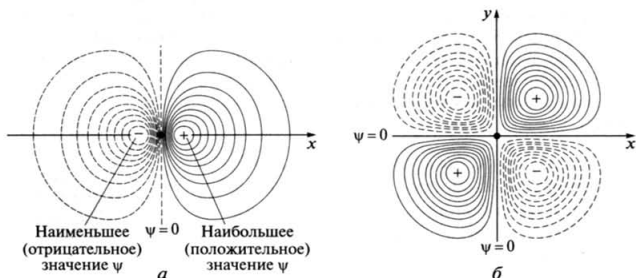


Рис. 8.3. Изолинии $2p_x$ -орбиталей (а) и $3d_{xy}$ -орбиталей (б) (в центре системы координат расположено атомное ядро)

¹ Изолинии по смыслу подобны линиям равных высот на географических картах.

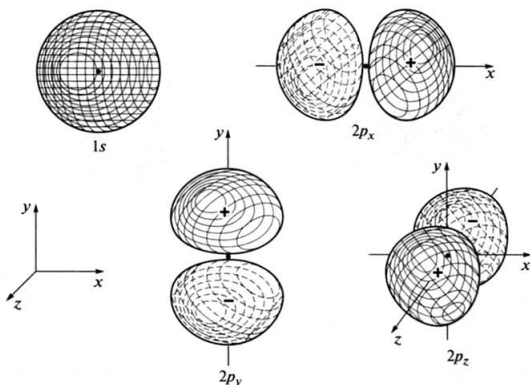


Рис. 8.4. Граничные поверхности $1s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей (в центре системы координат расположено атомное ядро)

электрона внутри них составляла 90 или 95 %. Представление орбиталей при помощи граничных поверхностей оказывается наиболее удобным для описания строения атома и химической связи. Как отмечалось, в последнем случае также требуется знать знак волновой функции, поэтому его всегда указывают на соответствующих рисунках.

Примеры граничных поверхностей различных атомных орбиталей¹ приведены на рис. 8.4, 8.5. Линии, нанесенные на эти поверхности, позволяют придать рисунку объем и самостоятельного смысла не имеют. В областях положительных значений ψ граничные поверхности принято изображать сплошными линиями, отрицательных значений ψ — пунктирными.

Граничные поверхности s -орбиталей представляют собой сферы, так как значения ψ и ψ^2 в некоторой точке определяются только расстоянием от этой точки до ядра. Для $1s$ -орбитали водорода радиус поверхности, внутри которой электрон находится с вероятностью 90 %, или, как говорят, 90%-й граничной поверхности, равен 140 пм.

Граничные поверхности $2p$ -орбиталей (см. рис. 8.4) напоминают по форме гантели, вытянутые вдоль координатной оси. Эту ось указывают в обозначении соответствующей атомной орбитали: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Еще раз подчеркнем, что в плоскости, перпендикулярной данной координатной оси, квадрат волновой функции принимает нулевое значение, т.е. две части «гантели» не соприкасаются друг с другом.

На рис. 8.5 показаны граничные поверхности $3d$ -орбиталей. Видно, что четыре из них ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) имеют одинаковую форму, но по-разному ориентированы в пространстве. Четыре области электронной плотности атом-

¹ Изображения граничных поверхностей часто называют «формами s -, p - и d -орбиталей». Это неправильно, так как орбиталь — это не геометрическая фигура, а математическая функция.

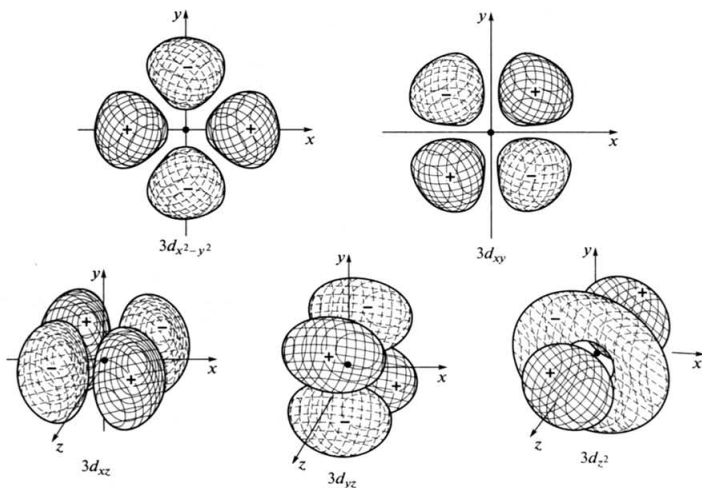


Рис. 8.5. Граничные поверхности $3d$ -орбиталей (в центре системы координат расположено атомное ядро)

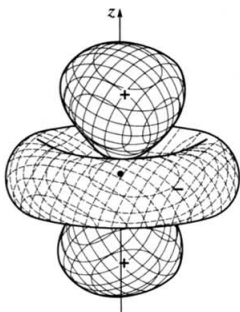


Рис. 8.6. Граничная поверхность $3d_{z^2}$ -орбитали (в центре системы координат расположено атомное ядро)

ной орбитали $3d_{x^2-y^2}$ расположены на координатных осях x и y , атомных орбиталей $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ — на диагоналях координатных плоскостей xy , xz , yz соответственно. Граничная поверхность орбитали $3d_{z^2}$ выглядит несколько иначе¹: она состоит из «гантели», вытянутой вдоль оси z , и кольца, расположенного в плоскости xy . Для большей наглядности на рис. 8.6 граничная поверхность этой орбитали изображена в другой проекции.

¹ На первый взгляд, орбиталь $3d_{z^2}$ отличается от остальных, однако расчет показывает, что энергии всех d -орбиталей в действительности одинаковые.

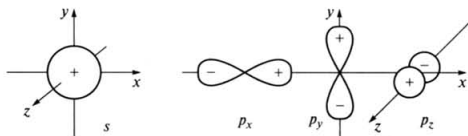


Рис. 8.7. Схематическое изображение граничных поверхностей s - и p -орбиталей

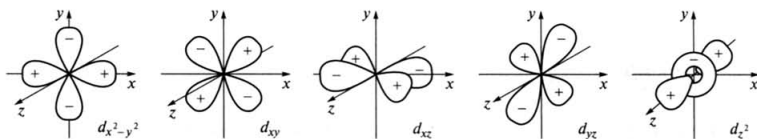


Рис. 8.8. Схематическое изображение граничных поверхностей d -орбиталей

Для большинства практических задач вместо реальных форм граничных поверхностей атомных орбиталей вполне достаточно использовать их упрощенные схематические изображения, приведенные на рис. 8.7, 8.8.

8.4. Многоэлектронные атомы и порядок заполнения их атомных орбиталей

В атомах, содержащих два (или более) электрона, необходимо учитывать их взаимодействие не только с ядром, но и друг с другом. Поэтому точное решение уравнения Шрёдингера становится невозможным и волновые функции многоэлектронных атомов получают с использованием различных приближений.

Чаще всего используют *одноэлектронное приближение*, когда состояние каждого электрона в многоэлектронном атоме задают отдельной волновой функцией¹ или атомной орбиталью, подобной атомной орбитали водорода. Орбитали при этом указывают при помощи квантовых чисел n , l , m_l , сохраняя для них обозначения $1s$, $2p_x$, $3d_{xy}$ и т.п.

В отличие от атома водорода энергия атомной орбитали многоэлектронного атома зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального l ². Поэтому в многоэлектронном атоме на каждом энергетическом уровне, начиная со второго, можно выделить подуровни: на втором энергетическом уровне различают s - и p -подуровни, на третьем — s -, p - и d -под-

¹ Строго говоря, многоэлектронный атом должен описываться одной волновой функцией, зависящей от координат всех частиц, входящих в его состав.

² Орбитали с одинаковыми квантовыми числами n и l , но разными m_l имеют одинаковую энергию.



Рис. 8.9. Энергетическая диаграмма многоэлектронного атома ($n = 1 - 4$)

уровни, на четвертом — s -, p -, d - и f -подуровни. Их энергия возрастает в следующем порядке: $E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf)$.

Распределение электронов по атомным орбиталям многоэлектронных атомов, т. е. их *электронные конфигурации*, обычно записывают в виде формул, в которых перечислены полностью или частично занятые атомные подуровни и указано число электронов на каждом из них. Например, электронная конфигурация атома хрома имеет следующий вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

Распределение электронов по атомным орбиталям более детально изображают с помощью *энергетических диаграмм*, на которых вдоль вертикальной оси энергии горизонтальными линиями показывают имеющиеся атомные орбитали. Энергетическая диаграмма, на которой показаны атомные орбитали с главными квантовыми числами от 1 до 4, приведена на рис. 8.9.

За нуль отсчета энергии атомной орбитали принимают энергию свободно-го электрона, т. е. электрона, находящегося на бесконечном удалении от ядра. Соответственно, чем меньшее отрицательное значение имеет энергия орбитали, тем сильнее находящийся на ней электрон связан с ядром и тем ближе к нему находится. Занятые уровни с наибольшей энергией называют *внешними*.

Электрон обладает собственным магнитным моментом, который описывают так называемым *спиновым квантовым числом*¹ m_s , принимающим одно из двух значений: $+1/2$ и $-1/2$. Поэтому электроны на энергетических диаграммах обозначают стрелками, направленными в зависимости от значения m_s вверх ($+1/2$) или вниз ($-1/2$).

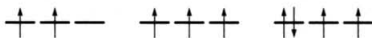
Рассмотрим правила, в соответствии с которыми происходит заполнение электронами орбиталей многоэлектронного атома по мере увеличения заряда Z его ядра, т. е. порядкового номера элемента. Важнейшим из них является *принцип наименьшей энергии*, согласно которому электроны распределяются по атомным орбиталям так, чтобы энергия атома была минимально возможной. Часто (но, как будет показано далее, не всегда) этот минимум достигается, если заполняются орбитали с наиболее низкой энергией.

¹ Спиновое квантовое число часто называют просто *спином электрона*.

Однако все электроны не могут собраться на одной орбитали — самой близкой к ядру атома. Это запрещает *принцип Паули*:

В атоме и любой многоэлектронной системе не может быть более двух электронов, состояние которых описывается одной и той же волновой функцией ψ , или, что то же самое, тремя одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l . При этом два электрона, занимающие одну атомную орбиталь, должны отличаться друг от друга направлением спинов.

Если несколько орбиталей имеют одинаковую или очень близкую энергию, то порядок их заполнения определяется *правилом Хунда*, согласно которому электроны располагаются на этих орбиталях так, чтобы их суммарный спин был максимальным. Это значит, что на каждую из имеющихся орбиталей сначала поступает по одному электрону и лишь после этого начинается образование электронных пар. На схеме показано, как в соответствии с правилом Хунда на p -орбиталях располагаются два, три и четыре электрона:



Правило Хунда в отличие от принципа Паули не является абсолютным: электроны могут распределяться по орбиталям и нарушая его, однако энергия, соответствующая такому распределению, заведомо не будет минимально возможной. Таким образом, правило Хунда является следствием принципа наименьшей энергии.

8.5. Строение многоэлектронных атомов и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Рассмотрим, как строят энергетические диаграммы многоэлектронных атомов, а также проанализируем, как распределение электронов по атомным орбиталям связано с положением химического элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева. При этом будем использовать длиннопериодную форму Периодической системы. Она содержит семь периодов, в каждом из которых начинается заполнение энергетического уровня, главное квантовое число которого равно номеру периода. Заканчивается каждый период благородным газом, в атоме которого полностью заполнены ns - и np -орбитали (у гелия заполнена только $1s$ -орбиталь).

Первый период. В первом периоде два элемента — водород и гелий, поскольку на первом энергетическом уровне только одна орбиталь $1s$, на которой может находиться не более двух электронов. Энергетические диаграммы атомов водорода и гелия приведены на рис. 8.10; их электронные конфигурации $1s^1$ и $1s^2$ соответственно.

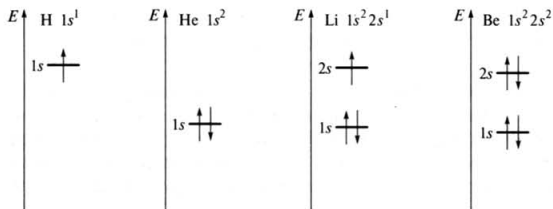


Рис. 8.10. Энергетические диаграммы и электронные конфигурации атомов водорода, гелия, лития и бериллия

Поскольку заряд ядра атома гелия в два раза больше, чем атома водорода, его электроны гораздо сильнее притягиваются к ядру. Энергия $1s$ -орбитали гелия равна $-25,0$ эВ¹, а водорода $-13,6$ эВ. По этой причине электроны в атоме гелия находятся гораздо ближе к ядру, чем в атоме водорода: радиус 90%-й граничной поверхности атома гелия составляет 60 пм, что в два с лишним раза меньше, чем в случае атома водорода (140 пм). Таким образом, при увеличении заряда ядра $1s$ -орбиталь как бы «сжимается». Эта закономерность справедлива и для всех других орбиталей.

Второй период. Во втором периоде происходит заполнение второго энергетического уровня, на котором имеется одна s - и три p -орбитали. В этом периоде восемь элементов. Первый из них — литий. В атоме лития три электрона, два из которых занимают атомную орбиталь $1s$, а третий оказывается на самой близкой к ней по энергии (см. рис. 8.9) $2s$ -орбитали. В атоме бериллия атомная орбиталь $2s$ занята двумя электронами с противоположными спинами. Энергетические диаграммы атомов лития и бериллия и их электронные конфигурации приведены на рис. 8.10.

От атома бора и до неона идет заполнение $2p$ -орбиталей в соответствии с правилом Хунда: сначала на каждую из p -орбиталей поступает по одному электрону, а затем образуются их пары. Энергетические диаграммы атомов этих элементов изображены на рис. 8.11.

По мере роста заряда атомного ядра притяжение электронов к нему усиливается и, как следствие, энергии орбиталей уменьшаются (табл. 8.4). Из данных таблицы также видно, что энергии $1s$ -орбиталей атомов элементов второго периода намного меньше энергий атомных орбиталей внешнего уровня. Соответственно, $1s$ -электроны этих атомов всегда находятся вблизи атомных ядер, а в образовании химических связей участвуют $2s$ - и $2p$ -электроны, которые называют *валентными*.

Третий период. Как и второй, третий период содержит восемь элементов. Хотя на энергетическом уровне $n = 3$ имеется три подуровня (s , p , d), в атомах элементов третьего периода заполняются только $3s$ - и $3p$ -орбитали. Заполнение $3s$ -орбитали происходит у натрия и магния, $3p$ -орбиталей — у алюминия, кремния, фосфора, серы, хлора и аргона. Энергетические диаграммы

¹ Электрон-вольт (эВ) — энергия, приобретаемая электроном под действием разности потенциалов 1 В. Для перевода энергий, выраженных в электрон-вольтах на атом, в привычные единицы энергии (Дж/моль) их нужно умножить на число Фарадея $F = 96\,485$ Кл/моль.

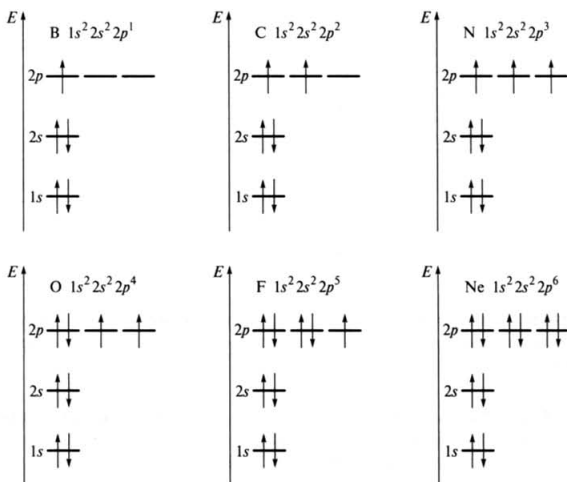


Рис. 8.11. Энергетические диаграммы и электронные конфигурации атомов бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона

атомов этих элементов подобны диаграммам элементов второго периода, находящихся в тех же группах.

При составлении электронных конфигураций элементов третьего и последующих периодов вместо полностью занятых электронами внутренних подуровней часто приводят заключенный в квадратные скобки символ благородного газа, имеющего такое же число заполненных атомных орбиталей. Например, атом неона имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$, поэтому полную электронную конфигурацию следующего за ним натрия — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ — можно представить так: $[\text{Ne}] 3s^1$. Аналогично составляют полную и краткую формы записи электронной конфигурации атома серы: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ и $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$. Немного забегая вперед, скажем, что для элементов четвертого периода набор всех внутренних заполненных подуровней эквивалентен электронной конфигурации атома аргона, для элементов пятого периода — электронной конфигурации атома криптона и т.д.

Таблица 8.4. Энергии (эВ) атомных орбиталей атомов второго периода

Орбиталь	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	-67,4	-129	-209	-308	-425	-563	-718	-892
2s	-5,34	-8,41	-13,46	-19,37	-26,22	-34,02	-42,78	-52,51
2p	—	—	-8,43	-11,07	-13,84	-16,72	-19,86	-23,13

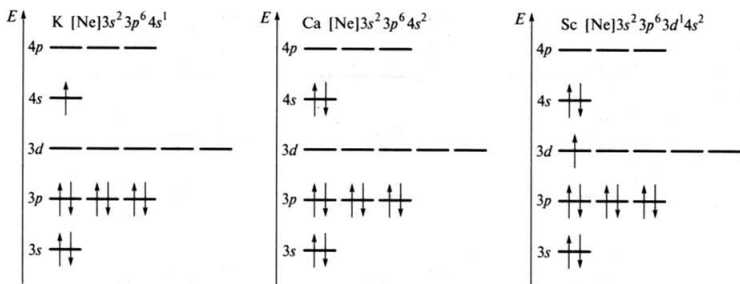


Рис. 8.12. Энергетические диаграммы и электронные конфигурации атомов калия, кальция и скандия (показаны атомные орбитали только третьего и четвертого энергетических уровней)

Четвертый период. У атомов элементов калия и кальция, открывающих четвертый период, электроны поступают на атомные 4s-орбитали, а 3d-орбитали остаются незанятыми (рис. 8.12). Причиной такого невыгодного, на первый взгляд, размещения электронов являются силы межэлектронного отталкивания. Электроны, находящиеся на одном энергетическом уровне, отталкиваются друг от друга намного сильнее, чем электроны на разных уровнях. Поэтому полная энергия атома оказывается меньше при заполнении 4s-, а не 3d-подуровня.

Далее, начиная со скандия и заканчивая цинком, происходит заполнение 3d-орбиталей. В некоторых случаях один из внешних 4s-электронов «проваливается» на 3d-орбиталь. Так происходит, например, у хрома ([Ar]3d⁵4s¹) и меди ([Ar]3d¹⁰4s¹), что можно объяснить повышенной устойчивостью электронных конфигураций d⁵ и d¹⁰. Впрочем, для химии эти тонкости не очень важны, так как они практически не влияют на свойства ни простых, ни сложных веществ. Энергетические диаграммы некоторых атомов этого ряда приведены на рис. 8.13.

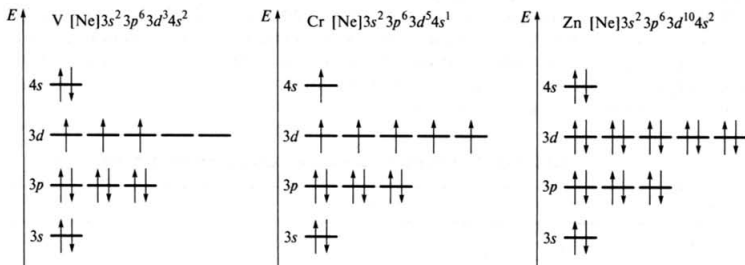


Рис. 8.13. Энергетические диаграммы и электронные конфигурации атомов ванадия, хрома и цинка

После заполнения $3d$ -орбиталей электроны поступают на атомные орбитали $4p$. Этот процесс начинается у атома галлия и заканчивается у атома криптона, имеющих электронные конфигурации соответственно $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ и $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$.

Пятый период. Заполнение электронами орбиталей атомов элементов пятого периода происходит по тем же закономерностям, что и в четвертом периоде. Несмотря на то что на четвертом уровне остаются свободными d - и f -орбитали, электроны заполняют сначала орбиталь $5s$ и лишь затем — $4d$ и $5p$.

Шестой период. Этот период начинается с заполнения атомной орбитали $6s$. Далее у атома лантана один электрон поступает на $5d$ -орбиталь. Начиная с церия заполняются атомные f -орбитали четвертого энергетического уровня. Семейство элементов, в атомах которых заселяются $4f$ -орбитали, называют *лантаноидами*. В Периодической системе их обычно выделяют в отдельный ряд и приводят внизу таблицы. После заполнения $4f$ -орбиталей электроны последовательно занимают $5d$ - и $6p$ -орбитали.

Седьмой период. Данный период аналогичен по строению шестому периоду¹. Электроны последовательно заполняют $7s$ -, $5f$ -, $6d$ - и $7p$ -орбитали. В состав седьмого периода входит семейство *актиноидов*, у которых происходит заполнение $5f$ -орбиталей. Следует, однако, отметить, что обычный порядок заполнения атомных орбиталей в этом периоде часто нарушается. Эти нарушения, так же как и большинство случаев «провала» ns -электронов на $(n-1)d$ -орбитали, практически невозможно предсказать из общих соображений.

По типу электронной конфигурации элементы Периодической системы делят на блоки s -, p -, d -, f -элементов. Элементами s -блока являются все элементы 1-й и 2-й групп Периодической системы, а также гелий, входящий в 18-ю группу. *Валентными*, т.е. участвующими в образовании химических связей, у них являются электроны ns -орбитали (n — номер периода). Элементы, входящие в состав групп с 13-й по 18-ю (за исключением гелия), относят к элементам p -блока. Для них валентными оказываются электроны, находящиеся на орбиталях ns и np . Блок d -элементов образуют группы с 4-й по 12-ю, а также скандий, иттрий, лантан и актиний. Валентными у их атомов являются электроны, занимающие $(n-1)d$ - и ns -орбитали. Наконец, к элементам f -блока относят лантаноиды и актиноиды, которые формально включены в состав 3-й группы, но фактически занимают особое место вне основной таблицы. Их валентные электроны занимают $(n-2)f$ -, $(n-1)d$ - и ns -орбитали.

8.6. Некоторые свойства атомов

Среди различных свойств атомов наиболее важны для химии те, которые непосредственно влияют на особенности химической связи и тем самым — на свойства образуемых соединений. К ним относятся: размер атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Рассмотрим за-

¹ Последние элементы седьмого периода (№ 113—118) получены в количестве нескольких атомов, поэтому их свойства пока еще плохо исследованы.

Таблица 8.5. Ковалентные радиусы атомов элементов второго и третьего периодов

Второй период		Третий период	
Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм
Li	133	Na	155
Be	102	Mg	139
B	85	Al	126
C	77	Si	116
N	71	P	111
O	65	S	103
F	63	Cl	99

кономерности, определяющие эти свойства атомов, в зависимости от положения элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Размер атома. Как показано в подразд. 8.3 при рассмотрении атомных орбиталей, электрон, принадлежащий атому, может быть обнаружен сколь угодно далеко от ядра. Следовательно, строго определить размер атома невозможно. Поэтому в качестве размера атома обычно используют эмпирически определенные величины. Например, *ковалентный радиус атома* представляет собой половину длины одинарной ковалентной связи между одинаковыми атомами в молекулах или кристаллах простых веществ¹. При движении по периодам слева направо радиусы атомов уменьшаются, потому что заряд ядра возрастает, а число энергетических уровней остается неизменным. В итоге усиливается притяжение внешних электронов к ядру (табл. 8.5).

При движении по группам закономерности оказываются более сложными. В группах *s*- и *p*-элементов радиусы атомов при движении вниз по группе возрастают. В случае *d*-элементов при переходе от четвертого периода к пятому размеры атомов заметно возрастают, тогда как при переходе от пятого к шестому периоду радиус увеличивается очень мало, а нередко даже уменьшается (табл. 8.6). Это происходит потому, что в группах *d*-блока на общую закономерность накладывается эффект так называемого *лантаноидного сжатия*.

Данный эффект состоит в том, что между *d*-элементами пятого и шестого периодов располагается семейство лантаноидов, в пределах которого заряд ядра увеличивается на 14 единиц, а число энергетических уровней не изменяется. Поэтому при переходе от пятого к шестому периоду заряд ядра возрастает на 32 единицы, в то время как при переходе от четвертого периода к пятому — всего на 18. В результате у *d*-элементов, стоящих в Периодической системе за лантаноидами, увеличение радиуса за счет появления нового энер-

¹ Подробно различные виды атомных радиусов и их использование для предсказания длин химических связей будут рассмотрены в гл. 9.

Таблица 8.6. Ковалентные радиусы некоторых атомов

Период	Группа I		Группа 4		Группа 6		Группа 14		Группа 15		Группа 17	
	Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм	Атом	Радиус, пм
Второй	Li	133	—	—	—	—	C	77	N	71	F	64
Третий	Na	155	—	—	—	—	Si	116	P	111	Cl	99
Четвертый	K	196	Ti	136	Cr	122	Ge	121	As	121	Br	114
Пятый	Rb	210	Zr	154	Mo	138	Sn	140	Sb	140	I	133
Шестой	Cs	232	Hf	152	W	137	Pb	144	Bi	151	At	147

Таблица 8.7. Первые энергии ионизации некоторых атомов

Период	Группа I		Группа 4		Группа 7		Группа 11		Группа 14		Группа 17	
	Атом	I_1 , эВ	Атом	I_1 , эВ	Атом	I_1 , эВ	Атом	I_1 , эВ	Атом	I_1 , эВ	Атом	I_1 , эВ
Второй	Li	5,39	—	—	—	—	—	—	C	11,26	F	17,42
Третий	Na	5,14	—	—	—	—	—	—	Si	8,15	Cl	12,97
Четвертый	K	4,34	Ti	6,82	Mn	7,44	Cu	7,72	Ge	7,90	Br	11,81
Пятый	Rb	4,18	Zr	6,84	Tc	7,28	Ag	7,57	Sn	7,34	I	10,45
Шестой	Cs	3,89	Hf	7,30	Re	7,88	Au	9,22	Pb	7,42	At	9,20

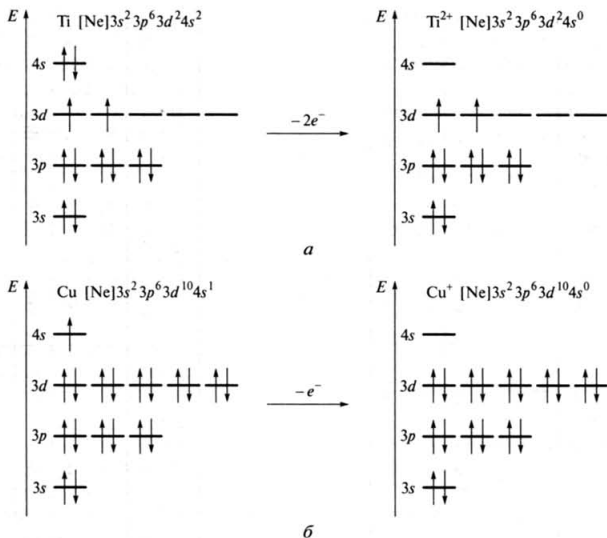


Рис. 8.14. Энергетические диаграммы и электронные конфигурации:
 а — атом титана и ион Ti^{2+} ; б — атом меди и ион Cu^+

гетического уровня практически полностью компенсируется его уменьшением, происходящим из-за роста заряда ядра.

Энергия ионизации. Энергию, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, называют *энергией ионизации* (I). Если удаляют наиболее слабо удерживаемый атомом электрон, то соответствующую энергию называют *первой энергией ионизации* (I_1). На отрыв второго электрона нужно затратить большую энергию (I_2), чем на отрыв первого, на отрыв третьего (I_3) — большую, чем второго, так как при удалении последующих электронов приходится преодолевать притяжение положительно заряженного иона. Например, для последовательной ионизации атома лития с образованием ионов Li^+ , Li^{2+} и Li^{3+} требуется соответственно 5,39, 75,64 и 122,42 эВ.

При ионизации атомов d -элементов первыми удаляются s -электроны внешнего уровня и лишь затем — d -электроны предвнешнего уровня. Например, при отрыве двух электронов от атома титана, имеющего электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^24s^2$, образуется ион Ti^{2+} с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^24s^0$. Подобным же образом ионизация атома меди Cu ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) дает ион Cu^+ ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$) (рис. 8.14).

Энергия ионизации в группах s - и p -элементов при движении сверху вниз за редким исключением убывает, а у d -элементов — как правило, возрастает, хотя и немонотонно (табл. 8.7). Эти изменения, как и изменение радиуса ато-

ма, обусловлены, с одной стороны, возрастанием заряда ядра, а с другой — увеличением номера внешнего энергетического уровня.

При движении по периодам слева направо наблюдается тенденция к увеличению энергии ионизации, однако ее рост происходит немонотонно (рис. 8.15, *а*). Объяснить эту немонотонность можно, если учесть порядок заполнения орбиталей электронами (см. подразд. 8.5). Например, во втором периоде у лития и бериллия электроны последовательно занимают $2s$ -орбиталь и энергия ионизации растет. У бора начинается заполнение $2p$ -орбиталей, электроны на которых слабее связаны с атомом и легче от него отрываются, поэтому энергия ионизации I_1 уменьшается. Далее в ходе заполнения $2p$ -орбиталей углерода и азота энергия ионизации равномерно возрастает с увеличением заряда ядра. У кислорода на одной из p -орбиталей появляется второй электрон, что приводит к усилению межэлектронного отталкивания, поэтому энергия ионизации атома кислорода несколько меньше, чем азота. У фтора и неона идет дальнейшее увеличение заряда ядра, при этом происходит рост энергии ионизации. В третьем периоде изменение этой величины происходит аналогичным образом.

Сродство атома к электрону. Энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении к атому электрона, называется *сродством к электрону*. Если энергия выделяется, то сродство к электрону считают положительным, если поглощается — отрицательным. Закономерности изменения сродства к электрону во втором и третьем периодах (рис. 8.15, *б*), так же как и энергии ионизации, связаны с характером заполнения орбиталей атомов. Например, $2s$ -электрон атома лития слабо связан с ядром, поэтому сродство к электрону этого атома имеет хотя и положительное, но довольно малое значение. Электрон, присоединяющийся к атому бериллия, должен попасть на $2p$ -подуровень, заселение которого еще не началось, поэтому сродство этого атома к электрону отрицательное. Также отрицательным является сродство к электрону атомов азота (присоединяемый электрон оказывается вторым на уже занятой атомной орбитали) и неона (присоединяемый электрон попадает на третий энергетический уровень). От бериллия до углерода и от азота до фтора сродство к электрону плавно увеличивается.

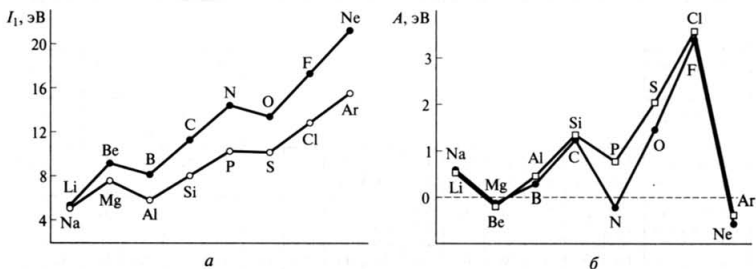


Рис. 8.15. Изменение первой энергии ионизации I_1 (*а*) и сродства к электрону A (*б*) элементов второго и третьего периодов

Для разных блоков элементов закономерности изменения сродства к электрону в группах существенно отличаются. Сродство к электрону *s*-элементов в пределах группы изменяется довольно слабо. В группах *p*-элементов сродство к электрону при переходе от *2p*- к *3p*-элементу возрастает, а при дальнейшем движении постепенно (хотя иногда и не монотонно) падает. Например, при переходе от фтора к хлору сродство к электрону увеличивается от 3,45 до 3,61 эВ, а далее, в ряду Cl — Br — I — At последовательно уменьшается (соответственно 3,61, 3,37, 3,08, 2,81 эВ). Такой характер изменения можно объяснить тем, что в ионе F⁻, образующемся при присоединении электрона к маленькому атому элемента второго периода, очень велики силы взаимного отталкивания электронов. Атомы *d*- и *f*-элементов, как правило, тенденции к присоединению электронов не проявляют.

Электроотрицательность. Способность атома сохранять свои электроны и присоединять электроны других атомов характеризуют, используя понятие «электроотрицательность». Простейший способ определения электроотрицательности (χ) заключается в вычислении среднего арифметического первой энергии ионизации (I_1) и сродства к электрону (A):

$$\chi = \frac{I_1 + A}{2}.$$

На рис. 8.16 приведены электроотрицательности элементов в условной шкале Полинга, которую используют чаще всего. Как видно, электроотрицательность *s*- и *p*-элементов убывает при движении по группам сверху вниз, а по периодам — возрастает слева направо. Самыми электроотрицательными являются атомы типичных неметаллов (фтора, кислорода, хлора и азота), а наименее электроотрицательными — атомы тяжелых щелочных металлов (цезия, рубидия, калия). Электроотрицательность *d*-элементов изменяется гораздо более сложным образом.

Период	Группа																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2,2																	He
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
3	Na 1,0	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,7	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar
4	K 0,9	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,4	Br 3,0	Kr 3,0
5	Rb 0,9	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 1,7	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7	Xe 2,6
6	Cs 0,8	Ba 1,0	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 1,6	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn

Рис. 8.16. Относительные электроотрицательности атомов

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что представляет собой волновая функция?
2. Что представляет собой атомная орбиталь?
3. Какие квантовые числа вам известны? Какие значения они могут принимать?
4. Какие существуют способы графического изображения атомных орбиталей?
5. Какие принципы определяют порядок заполнения атомных орбиталей много-электронных атомов?
6. Сколько неспаренных электронов в атоме: а) бериллия; б) азота; в) фтора; г) марганца?
7. Какие орбитали заполняются: а) у переходных металлов; б) лантаноидов?
8. Ковалентный радиус какого из атомов больше: а) бериллия или азота; б) углерода или олова?
9. Энергия ионизации какого из атомов больше: а) бора или кислорода; б) кремния или олова?
10. От каких свойств атома зависит его электроотрицательность?

9.1. Виды химической связи

Химическая связь между атомами обусловлена взаимным притяжением электронов и атомных ядер, т. е. имеет электростатическую природу. Химики выделяют ковалентную, ионную и металлическую связь.

Ковалентная связь образуется за счет обобществления валентных электронов разных атомов. Если эти электроны в равной мере принадлежат соединившимся атомам, то такую связь называют *ковалентной неполярной*. Если происходит смещение валентных электронов к одному из атомов, то говорят об образовании *ковалентной полярной связи*.

Между атомами элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности, возникает *ионная связь*. При этом валентные электроны практически полностью переходят от одного атома к другому, в результате чего образуется положительно заряженный катион и отрицательно заряженный анион.

При образовании *металлической связи* валентные электроны принадлежат уже не конкретным атомам, а всему кристаллу, и приобретают подвижность, придающую металлам электропроводящие свойства. Металлическая связь может существовать только в веществах, но не между отдельными атомами.

Теория химической связи, так же как и теория строения атома, основана на законах квантовой механики. Развитие квантовой механики продолжается уже более восьмидесяти лет и за это время были созданы разные методы описания химической связи, отличающиеся как по исходным положениям, так и по своим возможностям предсказывать состав, строение и свойства химических веществ. В данной главе представлены два главных на сегодняшний день метода качественного¹ описания ковалентной химической связи в молекулах: метод электронных пар и метод молекулярных орбиталей. В подразд. 9.14 изложены основы зонной теории электронного строения кристаллических веществ с ковалентным, ионным и металлическим типом химической связи.

9.2. Причины образования химической связи

Химическая связь образуется тогда, когда энергия соединившихся друг с другом атомов оказывается ниже, чем суммарная энергия того же числа атомов в свободном состоянии. Какие же именно взаимодействия ведут к понижению энергии? Объясним это на простейшем примере образования молекулы водорода H_2 .

¹ Словосочетание «качественное описание» означает «приблизительное описание, не основанное на расчетах».

При сближении двух атомов водорода образуется единая квантовомеханическая система из двух протонов и двух электронов. Как и любая другая микросистема, она может быть описана уравнением Шрёдингера, решение которого дает распределение электронной плотности в молекуле H_2 . Напомним, что получить решение уравнения Шрёдингера для молекулы в виде аналитических функций невозможно. Однако для таких простых молекул, как молекула водорода, удастся вычислить практически точные значения волновых функций электронов и квадратов волновых функций (плотности вероятности) в различных областях пространства. На рис. 9.1 рассчитанное распределение электронной плотности в молекуле H_2 показано с помощью сгущения точек (рис. 9.1, а) и изолиний электронной плотности (рис. 9.1, б). Из рисунка видно, что вблизи линии, соединяющей атомные ядра (линии связи), электронная плотность значительно больше, чем на таком же расстоянии от атомных ядер в других направлениях. В этой области электроны притягиваются одновременно к обоим ядрам, поэтому энергия молекулы H_2 оказывается меньше, чем энергия отдельных атомов водорода, из которых она образуется. Таким образом, причиной образования химической связи является усиление электростатического притяжения электронов к атомным ядрам из-за перераспределения электронной плотности.

Если рассчитать и представить графически энергию молекулы водорода как функцию расстояния между атомами, то будет получена кривая, представленная на рис. 9.2. За ноль отсчета выбрана энергия двух свободных атомов водорода, т.е. атомов, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. По мере их сближения и появления в межъядерном пространстве области повышенной электронной плотности полная энергия системы понижается и при определенном расстоянии между атомами достигает минимума. Дальнейшее сближение атомов приводит к возрастанию сил межэлектронного и межъядерного отталкивания и, как следствие, к повышению энергии системы.

Энергия и расстояние между атомами водорода, соответствующие минимуму полной энергии (см. рис. 9.2), представляют собой энергию и длину связи в молекуле H_2 . Другими словами, *энергия химической связи* — это энер-

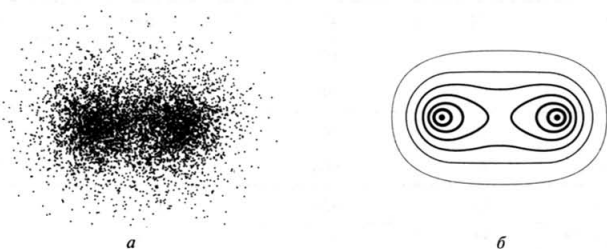


Рис. 9.1. Электронная плотность в молекуле водорода, изображенная в виде сгущения точек (а) и в виде изолиний (б) электронной плотности (по мере уменьшения $|\psi|^2$ изолинии становятся тоньше)



Рис. 9.2. Зависимость энергии молекулы H_2 от межъядерного расстояния

гия, выделяющаяся при образовании молекулы из отдельных атомов, или, что то же самое, энергия, затрачиваемая при разделении молекулы на атомы. *Длина химической связи* — это расстояние между ядрами соединившихся друг с другом атомов, соответствующее наименьшей энергии молекулы. Энергию связи выражают в электрон-вольтах или килоджоулях на 1 моль вещества; длину связи представляют, например, в пикометрах (пм).

Энергии и длины химических связей в некоторых двухатомных гомо- и гетероядерных молекулах, т. е. молекулах, образованных соответственно одинаковыми и разными атомами, приведены в табл. 9.1. Из этих данных видно, что энергии связей находятся в пределах от 100 до 1 000 кДж/моль. Типичные значения длин связей составляют от 100 до 250 пм; только некоторые связи с участием атомов водорода оказываются короче 100 пм.

Таблица 9.1. Характеристики химической связи в некоторых двухатомных молекулах: длина связи (r), энергия связи (E), дипольный момент молекулы (μ) и эффективный заряд атома ($q_{\text{эф}}$)

Молекула	r , пм	E , кДж/моль	μ , Д	$q_{\text{эф}}$
H_2	74	432	0	0
F_2	142	155	0	0
O_2	121	494	0	0
N_2	110	942	0	0
HF	92	566	1,83	+0,41 (H)
HCl	127	428	1,12	+0,18 (H)
ICl	232	208	0,65	+0,06 (I)
LiH	160	234	5,82	+0,76 (Li)
CO	113	1 072	0,11	-0,02 (C)

Наряду с энергией и длиной важной характеристикой связи является полярность, которая для двухатомной молекулы определяется ее *дипольным моментом*.

Чем больше дипольный момент двухатомной молекулы, тем больше полярность ковалентной связи. По традиции дипольные моменты молекул выражают во внесистемных единицах¹ — дебаях (Д). Дипольный момент гипотетической молекулы, для которой величина q равна заряду протона (атомной единице заряда), а расстояние между положительным и отрицательным зарядами — 100 пм, составляет 4,8 Д. Обычно дипольный момент молекулы тем больше, чем больше разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) составляющих ее атомов. Однако это правило соблюдается не всегда. Например, среди приведенных в табл. 9.1 молекул самая большая разность электроотрицательностей у молекулы HF ($\Delta\chi = 1,9$), а самый большой дипольный момент у LiH ($\Delta\chi = 1,1$). Молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов (H_2 , F_2 , O_2 , N_2), имеют нулевой дипольный момент.

Напомним, что в физике дипольный момент (μ) системы, состоящей из одинаковых по абсолютному значению положительного и отрицательного точечных зарядов ($\pm q$), находящихся на расстоянии r друг от друга, определяется как произведение заряда q на расстояние между ними r :

$$\mu = qr.$$

Эффективные заряды атомов (см. табл. 9.1) вычисляют по приведенной формуле, используя экспериментальные значения дипольного момента двухатомной молекулы и длины связи в ней. Слово «эффективные» означает «оказывающие такой же эффект, как истинные» или «заменяющие истинные». Дело в том, что при расчете эффективных зарядов делают весьма грубое приближение — сложное реальное распределение положительных и отрицательных электрических зарядов в молекуле заменяют двумя точечными зарядами, «привязанными» к ядрам атомов. Тем не менее эффективные заряды атомов удобны для оценки того, насколько сильно смещена электронная плотность от одного атома к другому, т. е. насколько близка данная связь к ионной. Среди молекул, приведенных в табл. 9.1, эффективные заряды атомов близки к ± 1 только в случае гидрида лития LiH.

9.3. Перекрывание атомных орбиталей. Связи σ - и π -типа

При образовании химической связи между атомными ядрами возникает область повышенной электронной плотности — *область перекрывания атомных орбиталей*. В атомах элементов главных подгрупп в перекрывании участвуют только орбитали внешнего энергетического уровня. Для атомов переходных металлов учитывают также перекрывание орбиталей d -типа предвнешнего уровня.

Если перекрывание орбиталей происходит в области, которая лежит на линии связи, то его относят к σ -типу (рис. 9.3). В таком перекрывании могут участвовать атомные орбитали всех видов.

¹ В системе СИ единица измерения дипольного момента — Кл · м; 1 Д = $3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

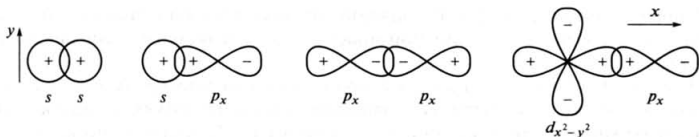


Рис. 9.3. σ -Перекрывание атомных орбиталей (за ось x принято направление линии связи)

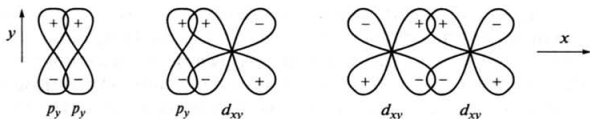


Рис. 9.4. π -Перекрывание атомных орбиталей

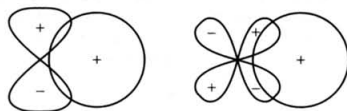


Рис. 9.5. Неэффективное перекрывание атомных орбиталей

Если при взаимодействии атомных орбиталей возникают две области перекрывания и они находятся по разные стороны от линии связи, то говорят о перекрывании π -типа (рис. 9.4). В перекрывании π -типа не могут участвовать s -орбитали.

К образованию химической связи приводит не всякое перекрывание атомных орбиталей, а лишь такое, при котором знаки волновых функций в области перекрывания орбиталей совпадают. В противном случае электронная плотность в междядерном пространстве не увеличивается и связь между атомами не возникает. Так происходит, например, при взаимодействии s -орбиталей одного атома с p_y - и d_{xy} -орбиталями другого (рис. 9.5). Положительное перекрывание полностью компенсируется равным ему по абсолютному значению отрицательным перекрыванием. Про такое перекрывание говорят, что оно *неэффективное*.

9.4. Описание химической связи методом электронных пар

Согласно методу электронных пар¹ ковалентная химическая связь между атомами возникает тогда, когда в результате перекрывания атомных орбита-

¹ Во многих учебниках химии этот метод называют методом валентных связей. Однако в действительности он имеет мало общего с настоящим методом валентных связей — квантово-механическим подходом, разработанным в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном для расчета молекулы водорода.

лей образуются общие электронные пары. Они могут возникать по двум механизмам — обменному и донорно-акцепторному. При *обменном механизме* образования связи общая электронная пара возникает при перекрывании двух атомных орбиталей, на каждой из которых находится по одному электрону. *Донорно-акцепторный механизм* образования связи осуществляется при перекрывании занятой двумя электронами орбитали одного атома (*донора*) с незанятой орбиталью другого атома (*акцептора*). При этом на атоме-доноре возникает положительный заряд, на акцепторе — отрицательный. Максимальное число связей, образуемых атомом по обменному механизму, равно числу имеющихся у него неспаренных электронов, а максимальное число донорно-акцепторных связей не может быть больше числа электронных пар или свободных орбиталей на валентном уровне атома.

Если два атома в результате перекрывания их орбиталей приобретают одну общую электронную пару, то говорят, что между ними возникает *одинарная связь*. Эта связь всегда относится к σ -типу. При перекрывании четырех орбиталей (по две от каждого атома) образуются две общие пары электронов. За счет одной из них осуществляется σ -связь, а за счет другой — π -связь. Связь между атомами, являющуюся суммой σ -связи и π -связи, называют *двойной*. Три общие электронные пары создают *тройную связь*, в которой одна связь σ -, а две связи π -типа.

Покажем, как описать методом электронных пар химическую связь в некоторых соединениях элементов первого и второго периодов.

Первый элемент водород имеет одну валентную $1s$ -орбиталь и один электрон. Поэтому в таких молекулах, как H_2 , HF, HCl, LiH, он образует только одну ковалентную связь по обменному механизму.

Атомы элементов второго периода имеют на внешнем энергетическом уровне одну $2s$ - и три $2p$ -орбитали и могут образовывать химические связи как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму. При этом следует учитывать, что если на $2p$ -подуровне атома имеется незанятая орбиталь, а на $2s$ -орбитали — электронная пара, то один из $2s$ -электронов может переходить на свободную $2p$ -орбиталь, увеличивая тем самым число неспаренных электронов на два. Такое поведение типично для атомов бериллия, бора и особенно углерода (табл. 9.2).

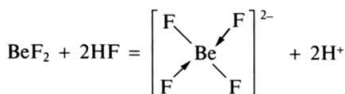
Первый и последний элементы второго периода — литий и фтор — имеют на орбиталях по одному неспаренному электрону и в большинстве соединений образуют только по одной ковалентной связи обменного типа. Донорно-акцепторные взаимодействия для атомов лития и фтора нехарактерны. Литий имеет свободные орбитали, но из-за очень маленькой электроотрицательности не способен удерживать на них электроны, поставляемые ему атомом-донором. Атом фтора, напротив, имеет электронные пары, но исключительно прочно их удерживает и поэтому лишен электронодонорной способности. В то же время ионы F^- нередко образуют связи по донорно-акцепторному механизму.

Атом бериллия, как видно из табл. 9.2, после образования двух обменных связей сохраняет еще две незанятые орбитали, за счет которых он способен участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с другими атомами или ионами. Так происходит, например, при растворении фторида бериллия в плавиковой кислоте — орбитали двух фторид-ионов, занятые электронными

Таблица 9.2. Распределение валентных электронов атомов элементов второго периода по орбиталям

Атом	Способы размещения валентных электронов атома на орбиталях	Число неспаренных электронов	Соединения с водородом и галогенами
Li	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow$	1	LiH, LiX
Be	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\rightarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — —	2	BeH ₂ , BeX ₂
B	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\rightarrow$ $\uparrow$ $\uparrow\uparrow$ —	3	BH ₃ , BX ₃
C	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\rightarrow$ $\uparrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	4	CH ₄ , CX ₄
N	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow\uparrow$	3	NH ₃ , NX ₃
O	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	2	H ₂ O, OX ₂
F	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	1	HF, FX
Ne	$2p$ — — — $2s$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	0	—

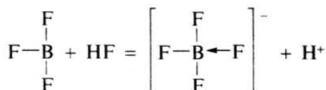
парами, перекрываются со свободными орбиталями бериллия, в результате чего образуется тетрафторбериллат-ион BeF_4^{2-} :



В структурных формулах связь, возникшую по обменному механизму, изображают черточкой, а донорно-акцепторную связь — стрелкой, направленной от атома-донора к атому-акцептору.

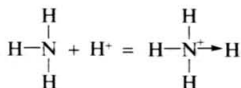
За счет трех неспаренных электронов атом бора образует по обменному механизму три связи, а его свободная орбиталь может принимать электрон-

ную пару. Поэтому, например, при растворении фторида бора BF_3 в плавиковой кислоте образуются ионы BF_4^- :



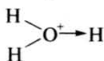
В атоме углерода электроны могут занять все орбитали второго энергетического уровня. Следовательно, углерод может образовывать четыре связи, причем только по обменному механизму. В молекулах предельных углеводородов все эти связи одинарные и относятся к σ -типу. В молекулах непредельных углеводородов этиленового ряда две орбитали одного атома углерода взаимодействуют с двумя орбиталями другого атома, в результате чего образуется двойная связь $\text{C}=\text{C}$, являющаяся суммой σ - и π -связей. В молекулах ацетиленового ряда между атомами углерода появляется еще одна π -связь.

Следующий элемент второго периода — азот. Как видно из табл. 9.2, его атомы способны образовывать по обменному механизму три связи. Это могут быть одинарные связи σ -типа, как в молекуле аммиака NH_3 , или одна σ - и две π -связи, составляющие вместе тройную связь, как в молекуле азота N_2 . Кроме того, за счет неподеленной электронной пары на $2s$ -орбитали атом азота может проявлять донорные свойства и взаимодействовать, например, с ионом H^+ , имеющим свободную $1s$ -орбиталь:

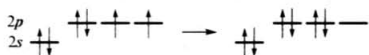


Следует отметить, что свойства ковалентной связи не зависят от того, по какому механизму (обменному или донорно-акцепторному) она образовалась. Поэтому в ионе аммония NH_4^+ все четыре связи $\text{N}-\text{H}$ имеют одинаковую длину (104 пм) и энергию.

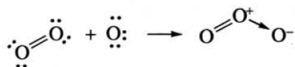
Для атома кислорода типично образование двух связей по обменному механизму. Однако он способен участвовать и в донорно-акцепторных взаимодействиях, как, например, в ионе гидроксония H_3O^+ :



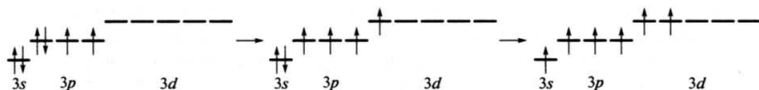
Электронное строение молекулы озона можно описать как результат присоединения к молекуле O_2 атома кислорода, у которого свободна одна $2p$ -орбиталь:



Этот атом кислорода становится акцептором электронной пары, которую отдает ему один из атомов молекулы кислорода. В результате атом-акцептор приобретает отрицательный заряд, а атом-донор — положительный, поэтому молекула озона является полярной:



У атомов элементов третьего периода электронная конфигурация внешнего энергетического уровня аналогична электронной конфигурации атомов элементов второго периода. Однако за счет $3d$ -орбиталей у них появляется возможность увеличения числа неспаренных электронов и свободных орбиталей. Например, атом серы имеет конфигурацию $3s^23p^4$, а в результате переноса одного или двух электронов на $3d$ -подуровень число неспаренных электронов на его орбиталях увеличивается соответственно до четырех и шести. Поэтому атом серы способен образовывать не только две, но и четыре или шесть ковалентных связей:



Точно так же в атоме криптона один электрон может перейти на $4d$ -орбиталь. В результате приобретения электронной конфигурации $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^54d^1$ этот атом образует в молекуле фторида криптона KrF_2 две связи по обменному механизму.

9.5. Гибридизация атомных орбиталей

Метод электронных пар основан на допущении, что в образовании каждой химической связи всегда участвуют две орбитали, по одной от каждого из взаимодействующих атомов. Однако в многоатомных молекулах часто оказывается трудно или даже невозможно указать, какая именно орбиталь центрального атома участвует в образовании той или иной связи. Простейший пример — молекула гидрида бериллия BeH_2 (рис. 9.6, а), в которой $2s$ -орбиталь и $2p_x$ -орбиталь центрального атома бериллия перекрываются с орбиталями обоих атомов водорода. Еще сложнее объяснить образование связи в молекуле метана, которая имеет тетраэдрическое строение, в то время как s -орбиталь имеет шаровую симметрию, а оси p -орбиталей перпендикулярны друг другу.

Решить эту проблему позволяет так называемая гибридизация орбиталей атомов, входящих в состав многоатомных молекул. *Гибридизация атомных орбиталей* — это их комбинирование (сложение, вычитание, умножение на число), в результате которого получают новые гибридизованные (гибридные) орбитали, максимумы электронной плотности которых направлены в сторону атомов, с которыми образована связь. Гибридизация — это не физическое явление, а формальный прием¹, который в методе электронных пар упрощает описание образования связей между атомами в молекулах.

¹ С математической точки зрения гибридизация атомных орбиталей подобна переходу к новой системе координат.

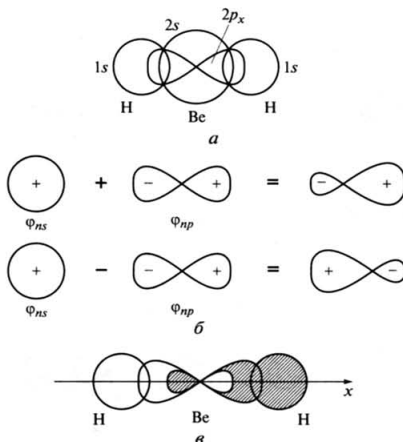


Рис. 9.6. sp -Гибридизация в молекуле BeH_2 :

a — $1s$ -орбитали водорода перекрываются с $2s$ - и $2p_x$ -орбиталями бериллия; b — sp -гибридизованные орбитали бериллия как полусумма и полуразность его $2s$ - и $2p_x$ -орбиталей; c — образование связей $\text{Be}-\text{H}$ с участием гибридных орбиталей

Число гибридных орбиталей всегда равно числу атомных орбиталей, включенных в гибридизацию. Простейший случай гибридизации возникает, когда электронное строение линейных молекул рассматривают как результат смешения s - и p_x -орбиталей атома, находящегося в центре молекулы. Как видно из рис. 9.6, b , одна из образующихся гибридных орбиталей является их полусуммой $(\varphi_{ns} + \varphi_{np})/2$, а другая — полуразностью $(\varphi_{ns} - \varphi_{np})/2$. Две sp -гибридизованные орбитали атома направлены по одной прямой (оси x) в противоположные стороны, так что одна из них может участвовать в образовании связи с одним из присоединенных атомов, а другая — с другим. Примером такой молекулы является гидрид бериллия BeH_2 (рис. 9.6, c).

Гибридизация одной s - и двух p -орбиталей дает три равноценные sp^2 -гибридизованные орбитали, направленные к вершинам равностороннего треугольника (рис. 9.7, a). С участием орбиталей такого типа образуются связи в молекулах BF_3 и AlCl_3 . Обе молекулы плоские, имеют форму правильных треугольников и углы между связями в них равны 120° .

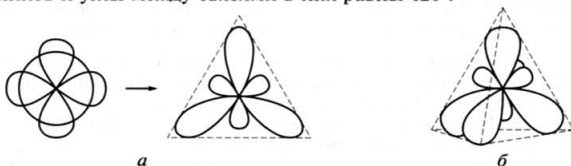


Рис. 9.7. Гибридизация sp^2 -типа (a) и sp^3 -типа (b)

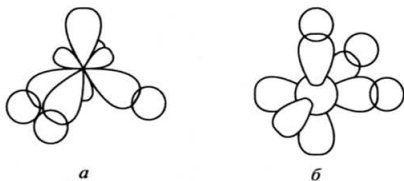


Рис. 9.8. Образование химических связей:

a — молекула NH_3 ; *б* — молекулы PH_3 , AsH_3 , SbH_3

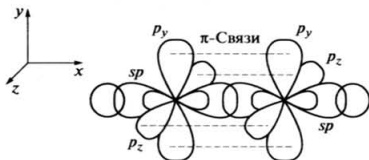


Рис. 9.9. Образование σ - и π -связей в молекуле ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Смешением одной s - и трех p -орбиталей можно получить четыре равноценные sp^3 -гибридизованные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Взаимное расположение этих гибридизованных орбиталей совпадает с направлением связей $\text{C}-\text{H}$ в молекуле метана CH_4 и хорошо объясняет тетраэдрическое строение его молекулы (рис. 9.7, б).

В состоянии sp^3 -гибридизации находится и атом азота в молекуле аммиака. Три из четырех его гибридизованных орбиталей образуют по обменному механизму σ -связи с атомами водорода, а четвертая занята электронной парой, не участвующей в связывании, — *неподеленной электронной парой* (рис. 9.8, а).

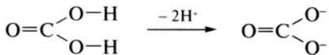
Угол между связями $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды ($104,5^\circ$) также позволяет считать, что атом кислорода находится в sp^3 -гибридизованном состоянии, причем две из гибридизованных атомных орбиталей образуют химические связи, а две другие заняты неподеленными электронными парами.

Представления о гибридизации атомных орбиталей нужны главным образом для объяснения строения молекул, образованных элементами второго периода. Например, в молекулах водородных соединений элементов 15-й группы (PH_3 , AsH_3 , SbH_3) углы $\text{H}-\text{Э}-\text{H}$ близки к 90° , поэтому считают, что связи в них образуются с участием только p -орбиталей центрального атома Э (рис. 9.8, б), т.е. гибридизация атомных орбиталей не происходит.

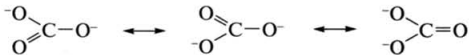
В гибридизации участвуют только те атомные орбитали, за счет которых возникают σ -связи; π -связи образуются при перекрывании негибридизованных p -орбиталей. Например, σ -связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ в молекуле ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ образованы гибридизованными sp -орбиталями атомов углерода, угол между которыми равен 180° . Оставшиеся у этих атомов $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали дают две π -связи. Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение (рис. 9.9).

9.6. Делокализация и резонансные структуры

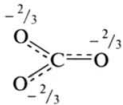
До сих пор мы обсуждали строение молекул и ионов, в которых каждая связь была образована одной парой электронов. Однако известны частицы, в которых одна электронная пара участвует в образовании не одной, а нескольких химических связей. Про такие пары говорят, что они *делокализованы* по нескольким связям. Например, по структурной формуле карбоната-иона, которую получают после удаления двух ионов H^+ из молекулы угольной кислоты, можно предположить, что не все связи в ионе CO_3^{2-} равноценны, так как одна из них — двойная, а две — одинарные:



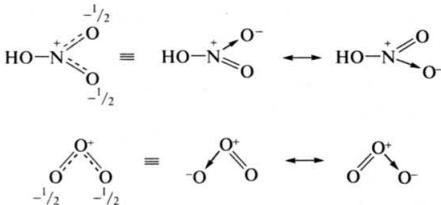
Однако экспериментально установлено, что это не так: все связи в карбонате-ионе одинаковые, а отрицательный заряд равномерно распределен по всем трем атомам кислорода. Это означает, что электронная пара, ответственная за образование π -связи, с равной вероятностью находится на каждой из трех связей $C-O$. Поэтому карбонат-ион изображают с помощью так называемых *резонансных структурных формул*:



При их усреднении получают реальную структуру карбонат-иона:

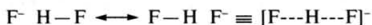


С помощью резонансных структур можно описать строение многих других молекул и ионов, например HNO_3 , O_3 , NO_2 :



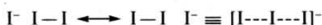
Представления о делокализации валентных электронных пар хорошо применимы и для описания строения частиц, в которых три (и более) атома соединены друг с другом за счет образования лишь одной общей электронной пары, как, например, в анионах состава HF_2^- и I_3^- . При растворении фторово-

дорода в водном растворе, содержащем фторид-ионы, образуются линейные анионы HF_2^- , в которых атом водорода, имеющий одну валентную орбиталь, связан с двумя атомами фтора. Строение этих ионов можно изобразить при помощи резонансных структур:

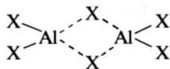
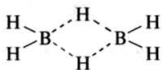


Эти структурные формулы объясняют, почему связи $\text{H} \text{---} \text{F}$ в анионах HF_2^- длиннее, чем в молекулах HF (соответственно 113 и 92 пм).

В ионах I_3^- , образующихся при растворении иода в водных растворах иодидов щелочных металлов, две связи $\text{I} \text{---} \text{I}$ также образованы за счет одной электронной пары:



Подобные связи, называемые *многоцентровыми*, образуются также в гидридах и галогенидах бора и алюминия. Простейший пример — диборан B_2H_6 , строение молекулы которого можно представить в виде двух тетраэдров, соединенных посредством двух общих вершин. Четыре концевых атома водорода образуют с атомами бора обычные одинарные связи, а связи с участием мостиковых атомов (общих вершин) являются многоцентровыми, так как четыре связи $\text{B} \text{---} \text{H}$ осуществляются лишь двумя парами электронов. Аналогичное строение имеют молекулы галогенидов алюминия Al_2X_6 :



9.7. Основные положения метода молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей, как и метод электронных пар, основан на представлении о том, что химические связи образуются в результате перекрывания валентных атомных орбиталей. Однако в отличие от метода электронных пар метод молекулярных орбиталей рассматривает любую молекулу или сложный ион как единое целое, а не как совокупность атомов, соединенных друг с другом посредством общих электронных пар. В методе молекулярных орбиталей состояние каждого электрона определяется волновой функцией, учитывающей его взаимодействие со всеми остальными электронами и всеми атомными ядрами молекулы или иона. Эти волновые функции по своему смыслу аналогичны атомным волновым функциям; их называют *молекулярными орбиталями*. Так же как и атомные орбитали, их можно найти из уравнения Шрёдингера, а распределение плотности вероятности нахождения электрона задается квадратом модуля молекулярной орбитали.

Однако для молекулы или иона, как и для многоэлектронного атома, получить точное решение уравнения Шрёдингера невозможно. Поэтому моле-

кулярные орбитали находят с использованием различных приближений. С хорошей точностью их можно представить в виде линейных комбинаций орбиталей атомов, входящих в состав молекулы. Этот способ представления молекулярных орбиталей называют *молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей* (МО — ЛКАО). Молекулярные орбитали ψ_i задают выражениями

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \dots + c_{in}\phi_n \quad \text{или} \quad \psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij}\phi_j, \quad (9.1)$$

где $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ — исходные атомные орбитали; c_{ij} — коэффициенты, учитывающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную орбиталь.

Значения коэффициентов c_{ij} могут быть и положительными, и отрицательными, и равными нулю; в последнем случае говорят, что соответствующая атомная орбиталь не участвует в образовании данной молекулярной орбитали.

При образовании молекул из атомов число орбиталей не изменяется, т.е. число молекулярных орбиталей в молекуле равно общему числу атомных орбиталей всех входящих в ее состав атомов. Каждая молекулярная орбиталь обладает определенной энергией и электроны распределяются по молекулярным орбиталям, как и в атоме, в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

В качестве простейшего примера опишем методом МО — ЛКАО образование молекулярных орбиталей в гомоядерной, т.е. содержащей одинаковые атомные ядра, молекуле водорода. Два входящих в ее состав атома водорода H_a и H_b имеют по одной атомной $1s$ -орбитали; следовательно, при образовании молекулы H_2 должны возникнуть две молекулярные орбитали, являющиеся линейными комбинациями — суммой и разностью атомных орбиталей¹:

$$\psi_1 = c_1\phi_a + c_2\phi_b, \quad (9.2)$$

$$\psi_2 = c_1^*\phi_a - c_2^*\phi_b. \quad (9.3)$$

Орбитали обоих атомов водорода в равной степени участвуют в образовании химической связи, поэтому коэффициенты c_1 и c_2 , c_1^* и c_2^* в выражениях (9.2) и (9.3) должны быть одинаковыми: $c_1 = c_2 = c$ и $c_1^* = c_2^* = c^*$.

Рассмотрим теперь, как распределена электронная плотность в молекуле H_2 , если состояние электронов в ней описывается молекулярными орбиталями ψ_1 и ψ_2 . Для этого построим их граничные поверхности. Если электрон находится на орбитали ψ_1 , то, как видно из рис. 9.10, вероятность его нахождения в межъядерном пространстве оказывается выше, чем на таком же расстоянии от ядра, но в других направлениях. Поскольку в межъядерном пространстве он притягивается одновременно обоими атомными ядрами, т.е. сильнее, чем в отдельном атоме, его энергия и, следовательно, энергия молекулярной орбитали ψ_1 , оказывается меньше энергий исходных атомных орбиталей $1s$ на некоторую величину ΔE (в молекуле H_2 значение $\Delta E \approx 2,25$ эВ). Такую орбиталь называют *связывающей*.

¹ Еще одна возможная комбинация атомных орбиталей $(\phi_b - \phi_a)$ тождественна ψ_2 в силу неразличимости атомов водорода.

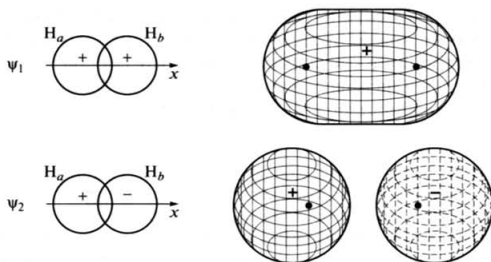


Рис. 9.10. Граничные поверхности молекулярных орбиталей в молекуле водорода H_2 (точками показано положение атомных ядер)

Если же электрон описывается волновой функцией ψ_2 (9.3), то вероятность найти его в межъядерном пространстве мала, а в плоскости, проходящей через середину линии связи, эта вероятность и вовсе равна нулю. Поэтому энергия молекулярной орбитали ψ_2 оказывается больше энергий составляющих ее атомных орбиталей на ту же величину ΔE . Такую молекулярную орбиталь называют *разрыхляющей*, или *антисвязывающей*.

Таким образом, при перекрывании двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали — связывающая и разрыхляющая. Первая из них имеет энергию более низкую, чем энергии образующих ее атомных орбиталей, а вторая — более высокую. Этот вывод является абсолютно общим и не зависит от того, одинаковы (как в молекуле водорода) или различны энергии атомных орбиталей взаимодействующих атомов. Энергия связывающей орбитали всегда ниже, чем самая низкая из энергий взаимодействующих атомных орбиталей, а энергия разрыхляющей — выше, чем наиболее высокая из них. Поэтому химическая связь между атомами образуется только в том случае, если выигрыш энергии при заполнении связывающих молекулярных орбиталей преобладает над проигрышем из-за заполнения разрыхляющих молекулярных орбиталей.

Покажем математически, что при образовании связывающей орбитали электронная плотность в межъядерном пространстве увеличивается, а при образовании разрыхляющей — уменьшается. Для этого запишем функции пространственного распределения плотности вероятности нахождения электронов, соответствующие молекулярным орбиталям ψ_1 и ψ_2 . Как известно, электронная плотность в каждой точке пространства равна квадрату модуля волновой функции

$$|\psi_1|^2 = c^2(\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a\varphi_b), \quad (9.4)$$

$$|\psi_2|^2 = (c^*)^2(\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a\varphi_b). \quad (9.5)$$

Квадраты атомных орбиталей $1s$ атомов H_a и H_b (φ_a^2 и φ_b^2) определяют электронную плотность в не взаимодействующих друг с другом атомах водорода. Произведение $\varphi_a\varphi_b$ достигает максимума в области перекрывания атом-

ных орбиталей ϕ_a и ϕ_b , так как только там оба сомножителя заметно отличаются от нуля. Поэтому величина $\phi_a\phi_b$ есть мера перекрытия этих атомных орбиталей в данной точке пространства. Из формул (9.4), (9.5) следует, что волновой функции ψ_1 соответствует увеличение электронной плотности в межъядерном пространстве, а функции ψ_2 — ее уменьшение.

9.8. Молекулярные орбитали молекул и ионов, образованных элементами первого периода

Относительные значения энергий молекулярных орбиталей и исходных атомных орбиталей графически представляют в виде энергетических диаграмм молекулярных орбиталей. Для молекулы водорода H_2 такая диаграмма показана на рис. 9.11. Поскольку при перекрытии $1s$ -орбиталей атомов водорода образуется σ -связь, связывающую молекулярную орбиталь обозначают σ_s , разрыхляющую — σ_s^* . В соответствии с принципом наименьшей энергии и правилом Хунда два электрона с противоположными спинами занимают в молекуле H_2 связывающую молекулярную орбиталь. Эта орбиталь имеет более низкую энергию, чем составляющие ее атомные, поэтому образование молекулы H_2 из атомов энергетически выгодно. Энергия связи в этой молекуле составляет 432 кДж/моль.

Для характеристики устойчивости двухатомных молекул в методе молекулярных орбиталей используют понятие *кратность связи n* :

$$n = \frac{N_{\text{связ}} - N_{\text{разр}}}{2},$$

где $N_{\text{связ}}$ — число электронов на связывающих молекулярных орбиталях; $N_{\text{разр}}$ — число электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях.

В молекуле водорода кратность связи равна 1.

Покажем теперь, как при помощи энергетических диаграмм молекулярных орбиталей можно предсказывать характеристики химических связей в двухатомных частицах, образованных элементами первого периода: в ионах H_2^+ и H_2^- , гипотетической молекуле He_2 и гетероядерном ионе HeH^+ . В образовании химической связи во всех случаях принимают участие только $1s$ -орбитали (рис. 9.12).

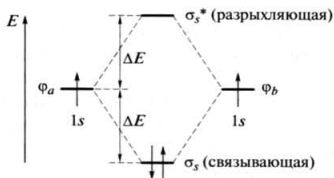


Рис. 9.11. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы H_2

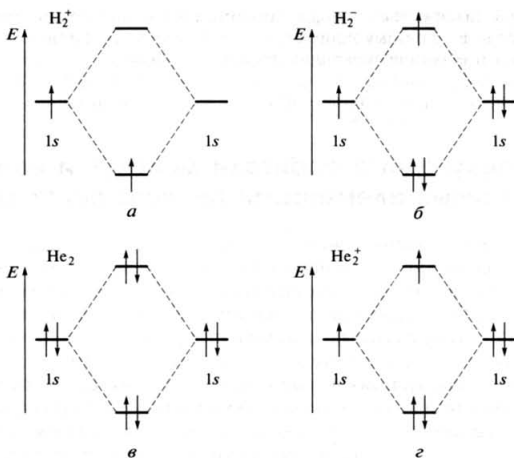


Рис. 9.12. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей:

a — ион H₂⁺; *б* — ион H₂⁻; *в* — молекула He₂; *г* — ион He₂⁺

На связывающей молекулярной орбитали иона H₂⁺ присутствует только один электрон (см. рис. 9.12, *a*), поэтому вполне закономерно, что энергия связи в этом ионе почти вдвое меньше, чем в молекуле H₂ (табл. 9.3).

В ионе H₂⁻ на связывающей молекулярной орбитали находятся два электрона, а еще один в соответствии с принципом Паули занимает разрыхляющую молекулярную орбиталь (см. рис. 9.12, *б*). В итоге кратность связи в этой частице, как и в ионе H₂⁺, равна 0,5. Однако из-за сильного взаимного отталкивания трех электронов энергия связи в ионе H₂⁻ в 15 раз меньше, чем в ионе H₂⁺ (см. табл. 9.3). В гипотетической молекуле He₂ на связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталях должно находиться по два электрона (см. рис. 9.12, *в*), поэтому никакого выигрыша энергии при соединении атомов гелия не достигается. С точки зрения метода молекулярных орбиталей молекула He₂ не должна существовать, и действительно, экспериментально такие молекулы не обнаружены. Однако известна частица He₂⁺, в которой разрыхляющая молекулярная орбиталь занята только одним электроном (см. рис. 9.12, *г*).

В двухатомных гетероядерных молекулах, т. е. молекулах, образованных из разных атомов, вклады атомных орбиталей в молекулярные орбитали неодинаковы и коэффициенты c_1 и c_2 , а также c_1^* и c_2^* в уравнениях (9.2) и (9.3) не равны друг другу. При этом основной вклад в связывающую молекулярную орбиталь всегда дает та из атомных орбиталей, энергия которой ниже, а в разрыхляющую — более высокая по энергии. Например, в ионе HeH⁺ 1s-орбиталь гелия участвует преимущественно в образовании связывающей молекулярной орбитали, а атомная 1s-орбиталь водорода вносит свой вклад преимущественно в разрыхляющую молекулярную орбиталь (рис. 9.13). Поэтому связыва-

Таблица 9.3. Характеристики двухатомных молекул первого периода: число электронов на связывающей ($N_{\text{связ}}$) и разрыхляющей ($N_{\text{разр}}$) молекулярных орбиталях, энергия и кратность связи

Молекула	$N_{\text{связ}}$	$N_{\text{разр}}$	Кратность связи	Энергия связи, кДж/моль
H_2	2	0	1	432
H_2^+	1	0	0,5	256
H_2^-	2	1	0,5	17
He_2	2	2	0	~ 0
He_2^+	2	1	0,5	251
HeH^+	2	0	1	174

ющая молекулярная орбиталь в ионе HeH^+ имеет лишь ненамного меньшую энергию, чем атомная орбиталь гелия, а разрыхляющая — ненамного бóльшую, чем атомная орбиталь водорода. Малое значение ΔE объясняет невысокую энергию связи в этой частице.

Для коэффициентов, с которыми атомные орбитали водорода и гелия входят в молекулярные орбитали ψ_1, ψ_2 — волновые функции иона HeH^+ , квантовомеханический расчет дает следующие значения:

$$\psi_1 = 0,90\phi_{\text{He}} + 0,19\phi_{\text{H}} \text{ (связывающая } \sigma),$$

$$\psi_2 = 0,65\phi_{\text{He}} - 1,09\phi_{\text{H}} \text{ (разрыхляющая } \sigma^*).$$

Таким образом, эффективность взаимодействия атомных орбиталей при образовании молекулярных орбиталей определяется не только возможностью их перекрывания, но и соотношением энергий. Чем сильнее различаются энергии атомных орбиталей, тем незначительнее вклад атомной орбитали с большей энергией в связывающую молекулярную орбиталь, а атомной орбитали с меньшей энергией — в разрыхляющую молекулярную орбиталь и, следовательно, тем меньше значение ΔE . Расчеты показывают, что атомные орбитали практически не взаимодействуют друг с другом, если их энергии различаются более чем на 20 эВ. Внутренние орбитали имеют намного меньшую энергию, чем валентные, не взаимодействуют ни с ними, ни между собой и

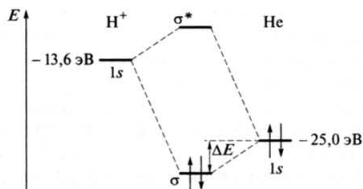


Рис. 9.13. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей иона HeH^+

поэтому не принимают участия в образовании химической связи. При построении энергетических диаграмм молекулярных орбиталей достаточно учитывать только валентные орбитали атомов.

9.9. Молекулярные орбитали двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода

У элементов второго периода валентными являются четыре орбитали — одна $2s$ и три $2p$. Строение молекулярных орбиталей, возникающих в результате перекрывания атомных s -орбиталей, обсуждалось в подразд. 9.8. Линейные комбинации $2p$ -орбиталей образуют молекулярные орбитали σ - и π -типа (рис. 9.14). Таким образом, из восьми валентных атомных орбиталей в двухатомных гомоядерных молекулах элементов второго периода образуется восемь молекулярных орбиталей, четыре из которых σ -типа, четыре — π -типа. На энергетических диаграммах молекулярных орбиталей к обозначениям σ добавляют нижний индекс s или p , указывающий, какие атомные орбитали дают основной вклад в их образование: σ_s или σ_p . Для молекулярных орбиталей π -типа нижним индексом обозначают ось координат, направление¹ которой соответствует перекрывающимся $2p$ -орбиталям (π_y или π_z). Разрыхляющие орбитали помечают звездочкой.

При построении энергетических диаграмм учитывают, что σ -перекрывание атомных орбиталей одного энергетического уровня гораздо более эффективно, т. е. дает больший выигрыш в энергии связывающей орбитали и больший проигрыш в энергии разрыхляющей орбитали, чем перекрывание π -типа. Поэтому молекулярные орбитали σ_p и σ_p^* на диаграммах находятся дальше друг от друга (сильнее различаются по энергии), чем соответственно π_y и π_y^* или π_z и π_z^* . Кроме того, в молекулах элементов второго периода образование молекулярных σ -орбиталей происходит с одновременным участием атомных орбиталей различного типа — $2s$ и $2p_x$. Каждая из этих орбиталей вносит свой вклад в образование всех молекулярных σ -орбиталей. Поэтому энергетическая диаграмма не является симметричной относительно образующих ее исходных атомных орбиталей (рис. 9.15). Так, за счет «примеси» атомной $2p$ -орбитали понижается энергия молекулярной орбитали σ_s^* , а вклад атомной $2s$ -орбитали увеличивает энергию молекулярной орбитали σ_p настолько, что она часто оказывается больше, чем энергии молекулярных орбиталей π_y и π_z .

В табл. 9.4 показано, как электроны заполняют молекулярные орбитали двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода, а также приведены некоторые характеристики этих молекул (кратность, длина и энергия связи). Представленные данные свидетельствуют, что метод молекулярных орбиталей гораздо лучше объясняет экспериментально установленные энергии связей в двухатомных гомоядерных молекулах второго периода, чем метод электронных пар. Так, крайне малая энергия связи в молекуле Be_2 хорошо согласуется с кратностью связи равной нулю, в то время как метод электрон-

¹ Напомним, что линия связи в молекуле совпадает с направлением координатной оси x .

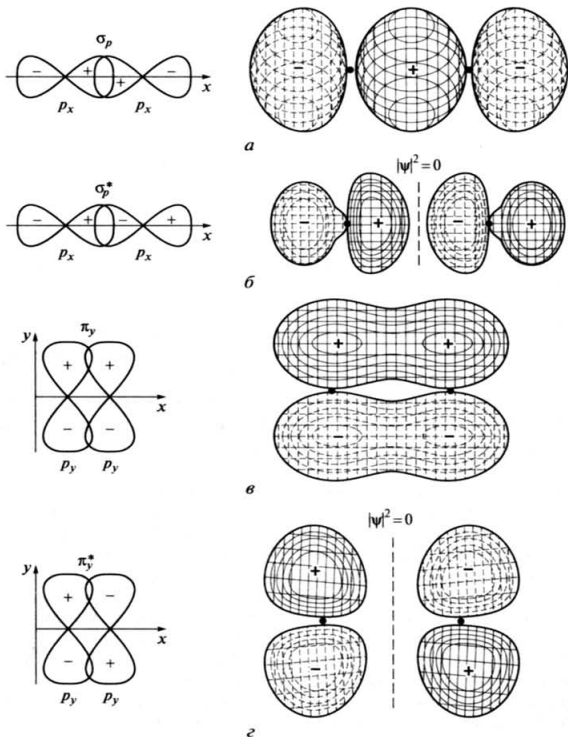


Рис. 9.14. Граничные поверхности связывающих и разрыхляющих молекулярных σ - и π -орбиталей, образующихся при перекрывании атомных $2p$ -орбиталей:

$a - \sigma_p$; $б - \sigma_p^*$; $в - \pi_y$; $г - \pi_y^*$

ных пар позволяет предположить для этой молекулы формулу $\text{Be}=\text{Be}$ с двойной связью между атомами. Для молекулы B_2 метод электронных пар дает формулу $\text{B}\equiv\text{B}$, в соответствии с которой следует ожидать очень высокой прочности молекулы. На самом деле, энергия связи в молекуле B_2 невысока, что согласуется с прогнозируемой для нее методом молекулярных орбиталей кратностью связи равной единице. Следует, однако, подчеркнуть, что между кратностью связи и ее энергией нет однозначной взаимосвязи: энергии образования молекул B_2 и Li_2 различаются почти в 3 раза при одинаковой кратности связи. Помимо кратности энергия связи зависит от эффективности перекрывания атомных орбиталей и от силы взаимного отталкивания электронов в

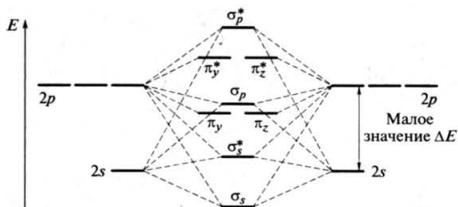


Рис. 9.15. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей гомоядерных двух-атомных молекул второго периода при малой разности энергий $2s$ - и $2p$ -подуровней взаимодействующих атомов

молекуле. Именно взаимным отталкиванием 14 валентных электронов, сосредоточенных в небольшом объеме, объясняют низкую энергию связи и высокую реакционную способность молекулы F_2 .

Метод молекулярных орбиталей объясняет также магнитные свойства молекул B_2 и O_2 . Эти молекулы имеют неспаренные электроны и поэтому взаимодействуют с магнитным полем, т. е. являются парамагнитными.

Из табл. 9.4 видно, что энергетические диаграммы молекул кислорода и фтора несколько отличаются от диаграмм всех остальных молекул, образованных атомами второго периода. Это связано с тем, что при большой разности энергий $2s$ - и $2p$ -подуровней взаимодействующих атомов (для атомов кислорода и фтора она равна соответственно 17,3 и 22,9 эВ) можно считать, что одна пара молекулярных орбиталей σ -типа образуется в результате перекрывания только атомных $2s$ -орбиталей с пренебрежимо малым участием $2p_x$ -орбиталей, а другая пара — в результате перекрывания атомных $2p_x$ -орбиталей при минимальном вкладе $2s$ -орбиталей. Тогда получаем энергетическую диаграмму, на которой связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали располагаются симметрично относительно исходных атомных орбиталей (рис. 9.16). Применение для молекул O_2 и F_2 схемы молекулярных орбиталей, изображенной на рис. 9.15, также позволяет правильно определить кратность связи и предсказать магнитные свойства молекул O_2 и F_2 .



Рис. 9.16. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей гомоядерных двух-атомных молекул второго периода при большой разности энергий $2s$ - и $2p$ -подуровней взаимодействующих атомов (молекулы O_2 и F_2)

Таблица 9.4. Характеристики двухатомных гомоядерных молекул второго периода

Характеристика	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Заполнение молекулярных орбиталей электронами	— σ_p^*	—	—	—	—	— σ_p^*	—
	π_y^* — — π_z^*	—	—	—	—	π_y^* $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ π_z^*	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	— σ_p	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	π_y^* $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ π_z^*	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	π_y — — π_z	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ σ_p	$\uparrow\downarrow$
Кратность связи	— σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ σ_s^*	$\uparrow\downarrow$
	$\uparrow\downarrow$ σ_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ σ_s	$\uparrow\downarrow$
	1	0	1	2	3	2	1
Длина связи, пм	267	—	159	124	110	121	142
Энергия связи, кДж/моль	99	10	276	595	942	494	155

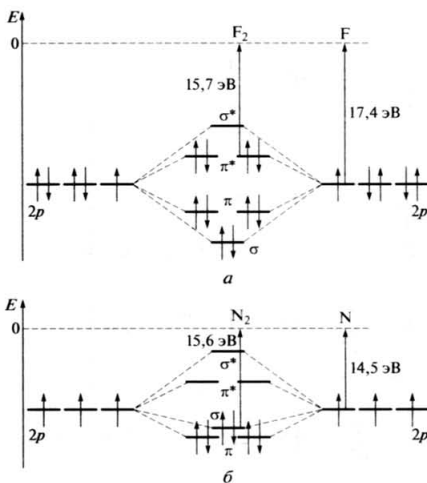


Рис. 9.17. Сравнение энергий ионизации молекул F_2 (а) и N_2 (б) с энергиями ионизации атомов F и N

Наконец, используя энергетические диаграммы молекулярных орбиталей, можно достаточно просто прогнозировать уменьшение или увеличение энергии ионизации молекул по сравнению с энергиями ионизации составляющих их атомов. Например, в молекуле F_2 верхние занятые молекулярные орбитали π^* имеют более высокую энергию, чем атомные орбитали $2p$ фтора, поэтому энергия ионизации этой молекулы меньше энергии ионизации отдельного атома (рис. 9.17, а). В молекуле N_2 , напротив, верхняя занятая молекулярная σ -орбиталь лежит на энергетической диаграмме ниже, чем атомная орбиталь азота; соответственно, для ионизации молекулы N_2 требуется больше энергии, чем для ионизации атома азота (рис. 9.17, б). Измерения энергий ионизации молекул позволяют экспериментально проверять правильность теоретически рассчитываемых диаграмм молекулярных орбиталей.

9.10. Молекулярные орбитали двухатомных гетероядерных молекул

Строить энергетические диаграммы молекулярных орбиталей гетероядерных молекул намного сложнее, чем гомоядерных, так как результат определяется не только условиями перекрывания атомных орбиталей, но и соотношением энергий орбиталей взаимодействующих атомов. Относительно просто такая задача решается в двух крайних случаях, которыми мы и ограничимся.

1. Взаимодействующие атомы близки по электроотрицательности и энергии их валентных атомных орбиталей различаются не очень сильно.
2. Один из взаимодействующих атомов намного более электроотрицателен, чем другой, поэтому энергии всех валентных орбиталей первого атома значительно меньше, чем второго.

В первом случае получают энергетические диаграммы молекулярных орбиталей, похожие на диаграммы двухатомных гомоядерных молекул. Отличие заключается только в том, что атомные орбитали более электроотрицательного атома имеют меньшую энергию, и потому дают основной вклад в связывающие молекулярные орбитали, а менее электроотрицательного — в разрыхляющие. К диаграммам такого типа относятся диаграммы молекул CO и NO (рис. 9.18).

Примеры диаграмм молекулярных орбиталей молекул с сильно различающимися орбитальными энергиями составляющих их атомов приведены на рис. 9.19. В молекуле LiH в образовании химической связи принимают участие $1s$ -орбиталь водорода и $2s$ -орбиталь лития. Они различаются по энергиям на 8,3 эВ. Орбитали лития p -типа имеют намного более высокую энергию, поэтому их вклад в образование связи Li—H пренебрежимо мал. Как видно из рис. 9.19, а, оба валентных электрона в молекуле LiH занимают связывающую орбиталь, основной вклад в которую дает $1s$ -орбиталь водорода. Вследствие этого электронная плотность в молекуле LiH смещена к

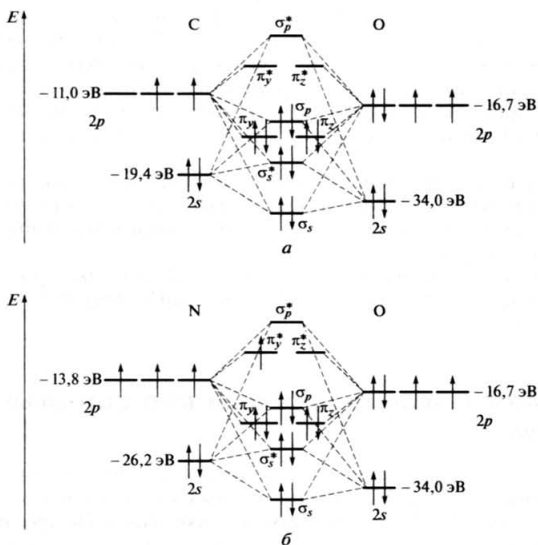


Рис. 9.18. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул CO (а) и NO (б)

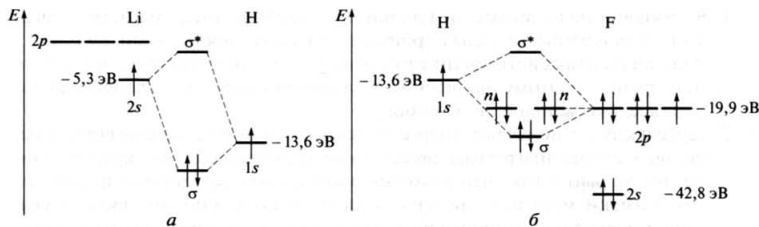


Рис. 9.19. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул LiH (а) и HF (б)

атому водорода, а сама молекула имеет значительный дипольный момент (см. табл. 9.1).

В молекуле HF энергия $2s$ -орбитали фтора на $29,2 \text{ эВ}$ меньше энергии $1s$ -орбитали водорода, что исключает возможность ее участия в образовании химической связи. Энергия $2p$ -орбиталей фтора отличается от энергии $1s$ -орбитали водорода на $6,3 \text{ эВ}$, поэтому запрета по энергии к их взаимодействию нет.

Однако две из трех $2p$ -орбиталей ($2p_y$ и $2p_z$) не способны перекрываться с $1s$ -орбиталью водорода, так как ориентированы вдоль направлений y и z , перпендикулярных линии связи (см. рис. 9.5). Из этих двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали, не отличающиеся по энергии от исходных атомных орбиталей. Подобные молекулярные орбитали называют *несвязывающими* и обозначают на энергетических диаграммах буквой n . Очевидно, что переход электронов с атомных орбиталей на несвязывающие молекулярные орбитали не приводит ни к увеличению, ни к уменьшению энергии связи.

Таким образом, единственной орбиталью атома фтора, способной эффективно перекрываться с $1s$ -орбиталью атома водорода, оказывается $2p_x$ -орбиталь, из которой, как видно из рис. 9.19, б, преимущественно образована связывающая орбиталь.

Поскольку разность энергий перекрывающихся атомных орбиталей в молекуле HF меньше, чем в молекуле LiH, дипольный момент ее тоже меньше (см. табл. 9.1).

9.11. Молекулярные орбитали многоатомных молекул

Применение метода молекулярных орбиталей для описания многоатомных молекул требует специальных знаний и сложных расчетов. Создано много компьютерных программ, проделывающих такую работу быстрее и лучше человека. Однако если в молекуле можно выделить центральный ион и атомы окружения, то построение энергетической диаграммы существенно упрощается и проводится по определенной схеме.

1. Изображают две энергетические оси. На одной оси отмечают энергии валентных орбиталей центрального атома, на другой — энергии орбиталей всех атомов окружения.
2. Определяют атомные орбитали, перекрывающиеся при образовании химической связи.¹
3. Подсчитывают число связывающих, разрыхляющих и несвязывающих молекулярных орбиталей. Как и при построении энергетических диаграмм двухатомных молекул, общее число молекулярных орбиталей равно общему числу валентных орбиталей всех атомов молекулы. Число связывающих (и разрыхляющих) орбиталей не должно быть больше числа орбиталей на той из осей, где их меньше. Оставшиеся атомные орбитали образуют несвязывающие молекулярные орбитали.

Учитывая перечисленные правила, построим энергетические диаграммы молекул BeH_2 , NH_3 и H_2O .

В молекуле BeH_2 связь образуется с участием шести атомных орбиталей — четырех центрального атома бериллия и двух атомов водорода (атомов окружения). Поскольку с $1s$ -орбиталями атомов водорода могут перекрываться только $2s$ - и $2p_x$ -орбитали бериллия (рис. 9.20), из шести атомных орбиталей образуются две связывающие и две разрыхляющие молекулярные орбитали σ -типа, а также две несвязывающие молекулярные орбитали, соответствующие $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталям бериллия. Четыре электрона размещаются на двух связывающих молекулярных σ -орбиталях, имеющих наименьшую энергию. Каждая из связывающих молекулярных орбиталей в равной степени участвует в образовании обеих связей $\text{Be}-\text{H}$, поэтому эти связи эквивалентные, т.е. имеют одинаковую длину и одинаковую энергию.

В молекуле NH_3 из четырех валентных орбиталей атома азота и трех орбиталей атомов водорода (по одной от каждого атома) образуются три связывающие, три разрыхляющие и одна несвязывающая молекулярная орбиталь (рис. 9.21, а). Все связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали относятся к σ -типу. Несвязывающая молекулярная орбиталь образуется из $2s$ - и $2p$ -орбиталей азота. На этой орбитали находятся два электрона, которые и определяют электронодонорные свойства молекулы NH_3 .

В молекуле воды H_2O связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали образуются в результате перекрывания $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей кислорода с двумя $1s$ -орбиталями атомов водорода. Третья $2p$ -орбиталь кислорода направлена перпендикулярно плоскости молекулы и поэтому не перекрывается с $1s$ -орбиталями атомов водорода. Она образует верхнюю из двух несвязывающих орбиталей. Другая несвязывающая молекулярная орбиталь образуется из $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода (рис. 9.21, б).

Применение метода молекулярных орбиталей для описания многоцентровых связей (см. подразд. 9.6) поясним на простейшем примере — ионе HF_2^- . Ранее обсуждалось (см. подразд. 9.10), что в образовании связи с атомом водорода может участвовать только $2p_x$ -орбиталь фтора, так как его $2s$ -орбиталь слишком сильно отличается от $1s$ -орбитали водорода по энергии. Поэтому связь в этом анионе образуется благодаря взаимодействию трех атомных ор-

¹ При этом необходимо знать геометрию молекулы, так как разной молекулярной геометрии соответствуют разные типы перекрывания и различные диаграммы молекулярных орбиталей.

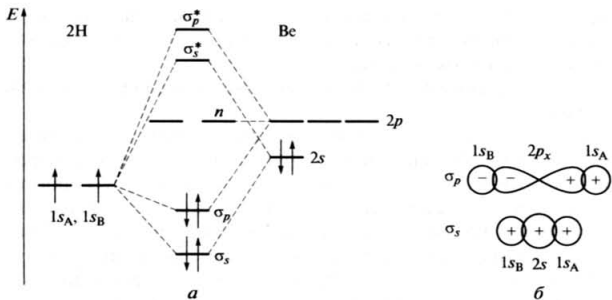


Рис. 9.20. Энергетическая диаграмма молекулы BeH₂ (а) и схемы перекрывания атомных орбиталей (б)

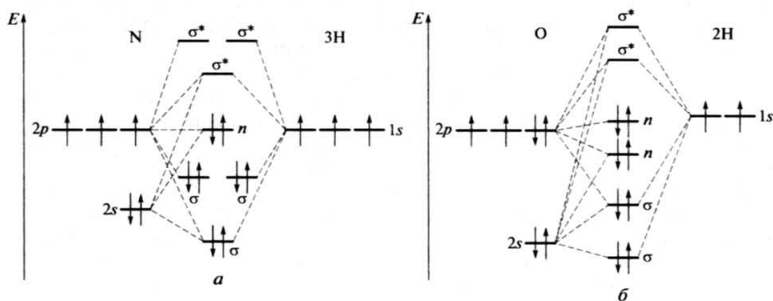


Рис. 9.21. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул NH₃ (а) и H₂O (б)

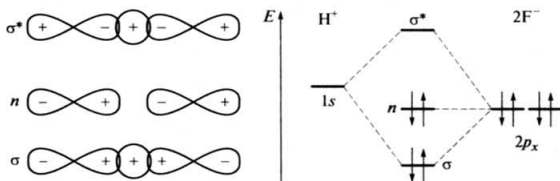


Рис. 9.22. Схема образования молекулярных орбиталей и фрагмент энергетической диаграммы молекулярных орбиталей аниона HF₂⁻ (показаны только атомные орбитали, участвующие в связывании)

биталей: $1s$ -орбитали водорода и двух $2p_x$ -орбиталей фтора (для простоты только они и изображены на рис. 9.22).

Комбинации этих атомных орбиталей дают три молекулярные орбитали — связывающую σ , разрыхляющую σ^* и несвязывающую n ; причем последняя образована без участия атомной орбитали водорода. Таким образом, две связи $\text{H}-\text{F}$ в анионе HF_2^- образованы за счет заполнения только одной связывающей молекулярной орбитали.

9.12. Окраска химических веществ

Окраска вещества обусловлена его способностью поглощать видимый свет, т. е. электромагнитное излучение с длиной волны от 400 до 760 нм. Непрозрачный предмет, поверхность которого полностью отражает всё падающее на нее излучение, выглядит белым. Черный предмет поглощает свет полностью. Если же падающий свет поглощается лишь частично, но равномерно во всей видимой области, то предмет приобретает серый цвет различной яркости.

При поглощении света с определенной длиной волны излучение с другими длинами волн отражается от поверхности вещества и отраженный свет воспринимается глазом как окрашенный в какой-либо цвет. Например, поверхность предмета, поглощающая все излучение с длиной волны $\lambda > 435$ нм, отражает только фиолетовую составляющую света и, соответственно, имеет фиолетовый цвет. Поглощение в области $\lambda < 600$ нм приводит к тому, что в отраженном свете остаются только красная и пурпурная составляющие, а вещество выглядит темно-красным.

Цвет отраженного света называют *дополнительным* к поглощаемому. Например, дополнительным к фиолетовому является желто-зеленый цвет, дополнительным к синему — желтый, дополнительным к красному — голубой

Таблица 9.5. Основные цвета, соответствующие им диапазоны длин волн и дополнительные цвета

Поглощаемый цвет	λ , нм	Дополнительный цвет
Фиолетовый	400 — 435	Желто-зеленый
Синий	435 — 480	Желтый
Голубой	480 — 500	Красный и оранжевый
Зеленый	500 — 560	Пурпурный
Желто-зеленый	560 — 580	Фиолетовый
Желтый	580 — 595	Синий
Оранжевый	595 — 605	Голубой
Красный	605 — 730	Голубой
Пурпурный	730 — 760	Зеленый

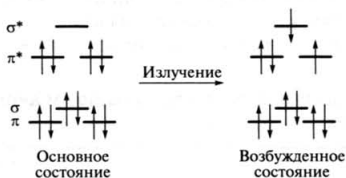
с зеленоватым оттенком. Подобные рассуждения справедливы и по отношению к прозрачным предметам и веществам (стеклам, растворам, газам и т. д.): поглощение света в каком-либо спектральном диапазоне приводит к тому, что свет, прошедший сквозь предмет, окрашивается в дополнительный цвет. В табл. 9.5 перечислены основные цвета и приведены соответствующие им диапазоны длин волн, а также дополнительные цвета.

В подразд. 8.1 было отмечено, что любая система (атом или молекула), описываемая законами квантовой механики, находится в одном из своих стационарных состояний, а переход в другое стационарное состояние сопровождается выделением или поглощением порции энергии — кванта. Длину волны λ излучения, соответствующего энергии этого кванта, вычисляют по формуле

$$\lambda = \frac{hc}{E},$$

где c — скорость света.

При температурах, близких к 20°C , молекулы находятся преимущественно в основном стационарном состоянии, обладающим наименьшей возможной энергией, поэтому переходы в другие стационарные состояния (возбужденные) могут сопровождаться только поглощением излучения. В методе молекулярных орбиталей переход молекулы из основного стационарного состояния в возбужденное описывается как перенос одного из электронов с занятой молекулярной орбитали на вакантную. Для галогенов, например, это — перенос электрона с одной из занятых π^* -орбиталей на вакантную σ_p^* -орбиталь:



Поскольку для хлора этот переход происходит при поглощении ультрафиолетового излучения и небольшой части фиолетовой составляющей света, хлор окрашен в желто-зеленый цвет. Красно-бурая окраска паров брома означает, что переход его электронов на вакантную орбиталь происходит при поглощении видимого света с длиной волны менее 600 нм. А пары йода поглощают излучение с длиной волны от 430 до 650 нм, в результате чего в проходящем свете остаются только фиолетовый и пурпурный цвета, смесь которых и определяет окраску йода.

Экспериментальное изучение спектров поглощения веществ позволяет подтвердить (или опровергнуть) предложенные для них диаграммы молекулярных орбиталей. Теоретическое предсказание цвета вещества требует компьютерных расчетов. Для не очень сложных молекул эти расчеты могут быть выполнены на обычном персональном компьютере.

9.13. Метод отталкивания электронных пар (метод Гиллеспи)

Важной характеристикой многоатомных молекул является их геометрическая форма. Обычно ее устанавливают экспериментально, но во многих случаях геометрию молекулы можно предсказать. Такую возможность дает, например, *метод отталкивания электронных пар валентной оболочки*, который называют также по имени одного из его создателей *методом Гиллеспи*.

В основе метода Гиллеспи лежит представление о том, что электроны, или, что более правильно, области повышенной электронной плотности в валентном окружении центрального атома, должны располагаться в пространстве так, чтобы их взаимное отталкивание было наименьшим. Такие области соответствуют либо ковалентным связям, образуемым этим атомом, либо его неподеленным электронным парам. Поэтому связи и неподеленные пары центрального атома для ослабления межэлектронного отталкивания должны располагаться на максимально возможном удалении друг от друга. Наименьшее взаимное отталкивание областей повышенной электронной плотности обеспечивают следующие конфигурации:

Число областей повышенной электронной плотности (n)	Конфигурация*
2.....	Линейная
3.....	Равносторонний треугольник
4.....	Тетраэдр
5.....	Тригональная бипирамида
6.....	Октаэдр

* Центральный атом находится в центре соответствующей фигуры или многогранника.

Многогранники: тетраэдр, тригональная бипирамида и октаэдр — показаны на рис. 9.23.

В молекуле гидрида бора BH_3 наименьшее отталкивание трех областей повышенной электронной плотности, соответствующих связям $\text{B}-\text{H}$ (рис. 9.24),

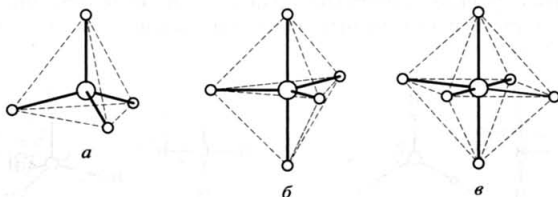


Рис. 9.23. Многогранники:

a — тетраэдр; $б$ — тригональная бипирамида; $в$ — октаэдр

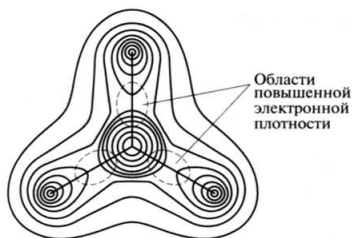


Рис. 9.24. Распределение электронной плотности в молекуле BH_3

достигается при условии, что эти связи направлены к вершинам правильного треугольника (рис. 9.25, *а*). В молекуле метана CH_4 наименьшее отталкивание четырех областей повышенной электронной плотности (связей C—H) достигается при их тетраэдрическом расположении вокруг центрального атома углерода. Следовательно, эта молекула должна иметь форму тетраэдра с направленными к его вершинам связями C—H (рис. 9.25, *б*).

Атом азота в молекуле аммиака NH_3 окружают четыре области повышенной электронной плотности. Три из них соответствуют связям N—H и одна — неподеленной электронной паре. Как и в предыдущем примере, они должны быть направлены к вершинам тетраэдра. Однако ту вершину, которая занята неподеленной электронной парой, мы «не видим». Поэтому молекула аммиака имеет форму тригональной (т. е. треугольной) пирамиды с атомом азота в ее вершине и тремя атомами водорода — в основании (рис. 9.26, *а*). Еще один пример — молекула диоксида углерода CO_2 . Здесь две двойные связи C=O и соответственно две области повышенной электронной плотности, каждая из которых образуется за счет двух электронных пар. Очевидно, что наименьшее их отталкивание достигается при линейном строении молекулы (рис. 9.26, *б*).

При определении геометрии молекул методом Гиллеспи придерживаются определенного алгоритма.

1. Определяют число областей (n) повышенной электронной плотности в окружении центрального атома. Для этого подсчитывают число образуемых центральным атомом связей, как одинарных, так и кратных, а также число имеющихся у него неподеленных электронных пар.
2. Выбирают соответствующую числу n фигуру или многогранник. В центр этой фигуры или многогранника помещают центральный атом.
3. Мысленно удаляют у многогранника или фигуры те вершины, которые соответствуют неподеленным электронным парам, и получают форму молекулы.

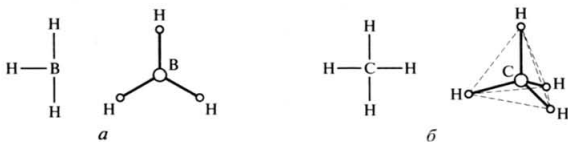


Рис. 9.25. Структурные формулы и геометрическое строение молекул BH_3 (*а*) и CH_4 (*б*)

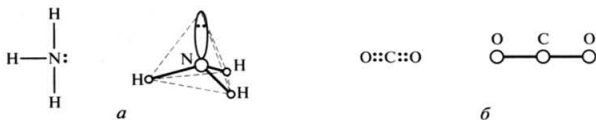


Рис. 9.26. Структурные формулы и геометрическое строение молекул NH_3 (а) и CO_2 (б)



Рис. 9.27. Положение электронных пар и геометрическое строение молекулы COCl_2 (а) и иона NO_2^- (б)

Теперь рассмотрим несколько примеров. В молекуле фосгена COCl_2 атом углерода образует двойную связь с атомом кислорода и две одинарные связи — с атомами хлора. Неподеленных электронных пар у атома углерода в этой молекуле нет; значит, $n = 3$. Такому числу областей повышенной электронной плотности соответствует треугольник. Следовательно, форму треугольника имеет и сама молекула фосгена (рис. 9.27, а).

В нитрит-анионе NO_2^- атом азота образует две связи с атомами кислорода, одна из которых двойная, другая одинарная. У атома азота остается также неподделенная электронная пара, которая вместе с двумя связями образует три области повышенной электронной плотности, направленные к вершинам треугольника ($n = 3$). Поэтому анион NO_2^- имеет угловую форму с валентным углом $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ равным примерно 120° (рис. 9.27, б).

Вокруг центрального атома хлора в хлорат-анионе ClO_3^- располагаются три области повышенной электронной плотности, соответствующие трем связям $\text{Cl}-\text{O}$, и одна неподделенная электронная пара (рис. 9.28, а). Значению $n = 4$ соответствует тетраэдр. Одна вершина в этом тетраэдре свободная, поэтому ион ClO_3^- имеет тригонально-пирамидальное строение, аналогичное строению молекулы аммиака. Молекула пентахлорида фосфора PCl_5 имеет форму тригональной бипирамиды (рис. 9.28, б), которую образуют пять связей $\text{P}-\text{Cl}$.

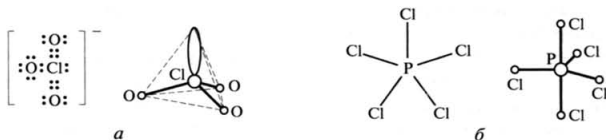


Рис. 9.28. Положение электронных пар и геометрическое строение иона ClO_3^- (а) и молекулы PCl_5 (б)

Наилучшие результаты метод Гиллеспи дает при описании строения соединений переходных элементов, хотя бывают и ошибки. Например, молекула BaF_2 согласно методу Гиллеспи должна иметь линейное строение, однако экспериментально показано, что валентный угол в этой молекуле равен 100° . Напротив, линейная молекула Li_2O согласно методу Гиллеспи должна быть угловой.

Геометрия многоатомных молекул определяет их полярность. Молекулы, в которых центральный атом равномерно и со всех сторон, т.е. симметрично, окружен другими атомами, всегда являются неполярными, даже если отдельные связи в них полярные. Это объясняется тем, что все смещения электронной плотности вдоль каждой из связей компенсируют друг друга и дипольный момент молекулы равен нулю. Например, молекула PCl_5 , имеющая форму тригональной бипирамиды, неполярная. Если же окружение центрального атома молекулы асимметричное, то молекула оказывается полярной. Например, связи $\text{P}-\text{Cl}$ в трихлориде фосфора PCl_3 образуют тригональную пирамиду с атомом фосфора в вершине, т.е. все атомы хлора находятся с одной стороны от атома фосфора, поэтому молекула PCl_3 имеет дипольный момент, отличный от нуля.

9.14. Структуры ковалентных, ионных и металлических кристаллов

До сих пор мы рассматривали только строение молекул. Однако немало кристаллических веществ состоит не из молекул, а непосредственно из атомов. В зависимости от типа химической связи между атомами выделяют ковалентные, ионные и металлические кристаллы, причем каждому типу соответствуют определенные закономерности образования кристаллических структур.

В атомном ковалентном кристалле число связей, образуемых каждым из атомов, обычно равно числу его валентных орбиталей¹. Например, в кристалле алмаза каждый атом углерода находится в тетраэдрическом валентном окружении, как и в молекулах насыщенных углеводородов. В кварце — кристаллическом диоксиде кремния SiO_2 — каждый атом кремния образует четыре связи с атомами кислорода, а каждый атом кислорода — две связи с атомами кремния.

В ионных веществах каждый анион стремится иметь в своем окружении как можно больше катионов, а каждый катион — как можно больше анионов. Поэтому в ионных кристаллах число соседних противоположно заряженных ионов всегда значительно превышает валентность или степень окисления соответствующего атома. Например, в кристалле хлорида натрия каждый анион Cl^- окружен шестью катионами Na^+ , а каждый катион Na^+ — шестью анионами Cl^- (рис. 9.29, а).

Наконец, в металлических кристаллах валентные электроны настолько слабо связаны с атомами, что структуру металла часто представляют как совокупность катионов, окруженных «газом» из почти свободных электронов.

¹ Одним из немногих исключений являются кристаллы бора, в которых каждый атом образует от шести до семи многоцентровых (см. подразд. 9.6) связей.

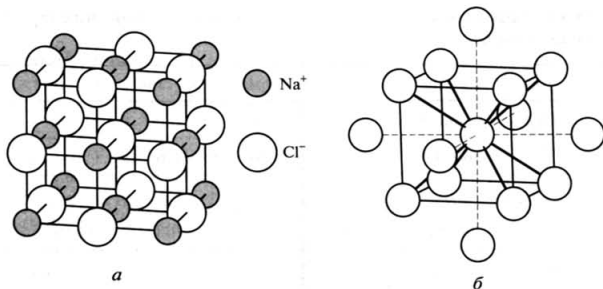


Рис. 9.29. Модели кристаллических структур хлорида натрия (*a*) и α -железа (*б*)

Поэтому в металлах атомы обычно располагаются так, чтобы при минимальном объеме кристалла расстояния между атомами были наибольшими. Иными словами, атому в таком кристалле выгоднее иметь много удаленных соседей, чем немного близких. Например, в кристаллической структуре α -железа (модификации, устойчивой при температуре ниже 769°C) каждый атом имеет восемь ближних соседей на расстоянии 248 пм и еще шесть более удаленных, расстояние до которых равно 287 пм (рис. 9.29, б). Такой же тип кристаллической структуры имеют при стандартных условиях все щелочные металлы, барий, хром, молибден, ванадий и ряд других металлов.

Естественно, что расстояния между одними и теми же атомами в кристаллах с различным типом связи имеют разные значения. Например, в ковалентном кристалле серого олова длина связи $\text{Sn}-\text{Sn}$ равна 280 пм, тогда как в металлическом кристалле белого олова кратчайшее межатомное расстояние составляет 302 пм. Поэтому для предсказания расстояний между атомами используют атомные радиусы различных типов — ковалентные, ионные и металлические (табл. 9.6). Эти радиусы являются расчетными величинами, определяемыми по известным межатомным расстояниям.

За ковалентный радиус атома принимают половину длины одинарной связи между одинаковыми атомами. Например, ковалентным радиусом атома водорода считают половину расстояния $\text{H}-\text{H}$ в молекуле H_2 (37 пм), а ковалентным радиусом атома углерода — половину расстояния $\text{C}-\text{C}$ в кристалле алмаза (77 пм). Вычисленная с использованием этих значений длина связи $\text{C}-\text{H}$ равна 114 пм, что неплохо совпадает с экспериментальным значением 109 пм в молекуле метана CH_4 . Кратные связи короче одинарных, поэтому при расчете их длин либо вводят специальные поправки, либо используют особые значения ковалентных радиусов.

Металлический радиус определяют как половину кратчайшего межъядерного расстояния в металлическом кристалле. Металлические радиусы атомов всегда больше ковалентных.

Более сложным образом находят ионные радиусы. При присоединении электронов к нейтральному атому межэлектронное отталкивание в его валентной оболочке усиливается, поэтому радиус аниона всегда больше ковалентного радиуса исходного атома. Напротив, размер утратившего электроны

Таблица 9.6. Ковалентные ($r_{\text{ков}}$), ионные ($r_{\text{ион}}$) и металлические ($r_{\text{мет}}$) радиусы некоторых элементов

Элемент	$r_{\text{ков}}$, пм	$r_{\text{ион}}$, пм*	$r_{\text{мет}}$, пм	Элемент	$r_{\text{ков}}$, пм	$r_{\text{ион}}$, пм*	$r_{\text{мет}}$, пм
<i>Первый период</i>				Al	126	53 (Al^{3+})	143
H	37	136 (H^-)**	46	Si	116	—	134
<i>Второй период</i>				P	111	—	130
Li	133	76 (Li^+)	155	S	103	182 (S^{2-})	—
Be	102	45 (Be^{2+})	113	Cl	99	181 (Cl^-)	—
B	85	—	91	<i>Четвертый период</i>			
C	77	—	—	K	196	138 (K^+)	222
N	71	—	—	Ca	171	100 (Ca^{2+})	197
O	65	140 (O^{2-})	—	Ga	124	62 (Ga^{3+})	139
F	63	133 (F^-)	—	Ge	121	73 (Ge^{4+})	139
<i>Третий период</i>				As	121	—	148
Na	155	102 (Na^+)	185	Se	116	198 (Se^{2-})	160
Mg	139	72 (Mg^{2+})	160	Br	114	196 (Br^-)	—

* В скобках указан ион.

** Ни одно из веществ не содержит отдельных ионов H^+ .

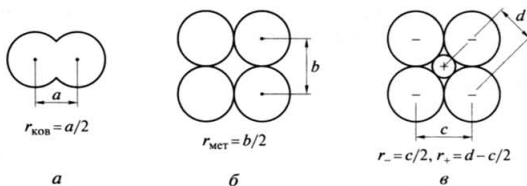


Рис. 9.30. Способы определения ковалентных (а), металлических (б) и ионных (в) радиусов

катиона меньше размера исходного атома. Поэтому считают, что при образовании ионного кристалла крупные анионы укладываются вплотную друг к другу, а пустоты между ними заполняют катионы. Соответственно, за радиус аниона принимают половину кратчайшего расстояния между анионами, а за радиус катиона — разность между кратчайшим расстоянием анион — катион и радиусом аниона (рис. 9.30).

9.15. Образование энергетических зон в кристаллах

9.15.1. Атомные кристаллы

Химическую связь в кристаллах веществ, состоящих непосредственно из атомов, описывают с помощью *зонной теории*, которая рассматривает кристалл как одну очень большую молекулу. Зонную теорию можно считать продолжением метода молекулярных орбиталей.

Представим себе, что из атомов щелочного металла, каждый из которых имеет только одну валентную s -орбиталь и один электрон на этой орбитали, постепенно формируется кристалл. При соединении двух таких атомов образуются две молекулярные орбитали: связывающая, энергия которой меньше энергии исходных атомных орбиталей, и разрыхляющая, с более высокой энергией (рис. 9.31, *а*). Если соединяются три атома, то образуются три молекулярные орбитали; если четыре, то — четыре молекулярные орбитали и т.д. В кристалле, состоящем из 1 моля атомов, должно быть $6,022 \cdot 10^{23}$ орбиталей.

Из рис. 9.31, *а* видно, что в молекуле, состоящей из небольшого числа атомов, для перехода электрона с занятой связывающей орбитали на свободную разрыхляющую орбиталь требуется довольно большая энергия. По мере того как число взаимодействующих атомов увеличивается, различие в энергиях связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей становится все меньше, а при очень большом числе атомов можно сказать, что все молекулярные орбитали образуют практически непрерывную *энергетическую зону*. В соответствии с принципом наименьшей энергии электроны попарно занимают орбитали нижней половины зоны, оставив верхнюю половину зоны свободной (рис. 9.31, *б*).

Под действием внешнего электрического поля электроны начинают перемещаться, постепенно увеличивая свою энергию за счет перехода на свободные орбитали. Поэтому вещества с частично заполненной электронами энер-

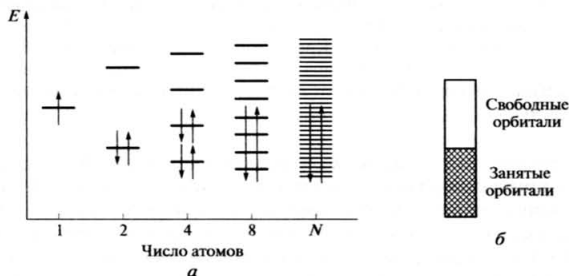


Рис. 9.31. Образование энергетической зоны при увеличении числа химически связанных атомов (*а*); заполнение электронами энергетической зоны вещества с металлическим типом связи (*б*)

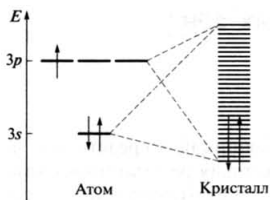


Рис. 9.32. Образование энергетической зоны в кристаллах алюминия

гетической зоной хорошо проводят электрический ток, т.е. обладают высокой электропроводностью. Такие вещества называются *металлами*.

Теперь рассмотрим более сложную ситуацию, возникающую в тех случаях, когда атом имеет несколько валентных орбиталей, как, например, атом углерода ($2s$ и $2p$) или алюминия ($3s$ и $3p$). В зависимости от свойств соединяющихся атомов и типа образуемой ими кристаллической решетки молекулярные орбитали кристалла могут слиться в единую энергетическую зону, а могут сформировать несколько отдельных зон. При образовании кристалла из N атомов алюминия

возникает единая зона, состоящая из $4N$ орбиталей, $\frac{3}{2}N$ из которых заполнены электронами, а $\frac{5}{2}N$ свободны (рис. 9.32). Поскольку энергетическая зона заполнена лишь частично, алюминий является металлом с высокой электропроводностью.

Иную зонную структуру имеет кристалл алмаза. При соединении N атомов углерода образуются две зоны, каждая из которых состоит из $2N$ орбиталей (рис. 9.33). Поскольку у атома углерода четыре валентных электрона, легко подсчитать, что все уровни той зоны, которая имеет более низкую энергию, полностью заполнены, а все уровни верхней зоны свободны. Зону, занятую электронами, называют *валентной зоной*, а свободную — *зоной проводимости*.

Между валентной зоной и зоной проводимости имеется так называемая *запрещенная зона*, в которой для электронов нет разрешенных энергетических состояний. Поэтому для того чтобы приобрести подвижность, электрон должен получить дополнительную энергию, превышающую ширину запрещенной зоны. В кристалле алмаза, например, эта ширина довольно велика и составляет примерно 5,5 эВ, поэтому алмаз является диэлектриком (изолятором).

Для того чтобы алмаз приобрел электропроводность, его нужно либо облучить жестким ультрафиолетовым излучением, либо нагреть до температуры в несколько тысяч градусов. Кроме того, перенос электронов в зону проводимости может происходить под действием электрического поля очень высокой напряженности. В этом случае происходит явление, называемое *пробоем диэлектрика*.

Атом германия имеет такую же электронную конфигурацию, как и атом углерода, а кристаллическая структура германия подобна структуре алмаза. Поэтому в кристаллическом германии также образуются две отдельные зоны. Ширина запрещенной зоны германия (0,66 эВ) намного меньше, чем алмаза (см. рис. 9.33), и уже при комнатной температуре небольшое количество электронов (примерно один из 10^{21}) за счет теплового движения «забрасывается» из валентной зоны в зону проводимости. Этого достаточно для того, чтобы германий обладал заметной электропроводностью: она у него в 10^{14} раз выше, чем у алмаза, хотя и в 10^8 раз меньше, чем у типичных металлов. Германий и

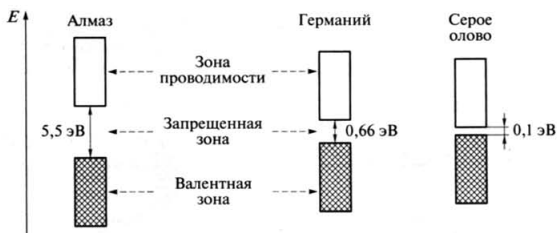


Рис. 9.33. Энергетические зоны в кристаллах диэлектрика — алмаза и полупроводников — германия и серого олова

ряд других веществ (Si, GaAs, PbS) с не очень широкой (< 3 эВ) запрещенной зоной называют *полупроводниками*.

Полупроводником является и серое олово — кристаллическая модификация, устойчивая при температуре ниже 14°C . Структура серого олова также аналогична структуре алмаза. Однако ширина запрещенной зоны в этом веществе столь мала (примерно $0,1$ эВ), что уже при температуре 0°C из валентной зоны в зону проводимости переходит довольно большое количество электронов. Поэтому электропроводность серого олова лишь в 15 раз ниже, чем металлического белого олова — модификации, устойчивой при комнатной и более высоких температурах.

На примере серого и белого олова мы столкнулись с таким важным обстоятельством, что понятия «элементы-металлы» и «вещества, обладающие металлическими свойствами» не тождественны. Элементы-металлы могут образовывать простые вещества-полупроводники (серое олово), а элементы-неметаллы — вещества с металлическим типом химической связи. Например, углерод и мышьяк — элементы-неметаллы, однако образуемые ими простые вещества графит и серый мышьяк обладают электропроводностью металлического типа.

9.15.2. Ионные кристаллы

Рассмотрим строение энергетических зон в кристаллах, образованных из атомов, сильно различающихся по электроотрицательности. Поскольку различие энергий орбиталей исходных атомов довольно велико, при их перекрытии возникают две отдельные зоны (рис. 9.34). Зона с низкой энергией (валентная) в основном состоит из орбиталей более электроотрицательных атомов, зона с высокой энергией (зона проводимости) — из орбиталей менее электроотрицательных атомов.

В кристаллическом хлориде натрия валентная зона полностью занята, а зона проводимости свободна. Ширина запрещенной зоны в хлориде натрия довольно велика и составляет около 7 эВ. Поэтому кристаллический хлорид натрия, как и большинство других ионных веществ, при комнатной температуре является диэлектриком.

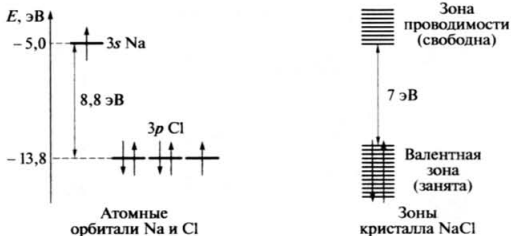


Рис. 9.34. Образование энергетических зон в кристалле с ионным типом связи (на примере хлорида натрия)

Расплавы ионных веществ (например, хлорида натрия) проводят электрический ток. Однако электропроводность в этих случаях обусловлена подвижностью ионов, а не электронов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Какова физическая природа сил, объединяющих атомы в молекулы?
- Какой тип связи: а) в молекуле Li_2 ; б) в кристалле лития; в) в кристалле LiF ?
- Какая из молекул — HCl или HF — имеет больший дипольный момент? Почему?
- В каких случаях перекрывание атомных орбиталей приводит к образованию химической связи, а в каких случаях является неэффективным?
- Сформулируйте условие образования химической связи согласно методу электронных пар.
- Каков тип химических связей в ионе аммония и по каким механизмам образуются эти связи?
- Укажите тип гибридизации атомных орбиталей: а) бора в молекуле BF_3 ; б) углерода в молекуле CH_4 ; в) углерода в молекуле CO_2 .
- Пользуясь методом электронных пар, объясните, почему мостиковые связи $\text{Al}-\text{Cl}$ в молекуле Al_2Cl_6 длиннее концевых (221 и 206 пм соответственно).
- Дайте определение понятия «молекулярная орбиталь». В чем состоит приближение МО-ЛКАО?
- Укажите типы молекулярных орбиталей, которые могут образовываться при перекрывании атомных d -орбиталей.
- Рассчитайте кратность связи в молекуле NO и в катионе NO^+ . Какие свойства этих частиц зависят от кратности связи?
- Какие молекулярные орбитали называют несвязывающими? Сколько несвязывающих молекулярных орбиталей в молекулах LiF , NH_3 и H_2O ?
- С помощью метода Гиллеспи предскажите геометрическое строение молекул CO_2 , SO_2 и ионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Почему строение молекул соединений углерода и серы, имеющих одинаковый состав, отличается?
- Почему валентный угол в молекуле SO_2 ($118,5^\circ$) больше, чем в молекуле H_2O ($104,5^\circ$)?
- Какой из радиусов атома одного и того же элемента больше: ковалентный или металлический?
- Какими физическими свойствами обладают вещества, имеющие частично занятые электронами энергетические зоны? Как называют эти вещества?

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

10.1. Природа межмолекулярных взаимодействий.
Силы Ван-дер-Ваальса

В молекулярных веществах (газах, жидкостях и кристаллах) химические связи образуются только между атомами молекул, а между молекулами осуществляются так называемые межмолекулярные взаимодействия. Эти взаимодействия имеют электростатическую природу: между атомными ядрами одной молекулы и электронами другой действуют силы притяжения, а взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц (ядер — от ядер, электронов — от электронов) приводит к появлению сил межмолекулярного отталкивания. Межмолекулярные взаимодействия намного слабее химических связей: энергия взаимного притяжения двух молекул составляет лишь несколько сотых долей электрон-вольта, что эквивалентно $1 - 10$ кДж/моль. Напомним, что энергия химических связей находится в пределах от 100 до $1\,000$ кДж/моль.

Несмотря на единую природу межмолекулярных взаимодействий, в разных веществах механизм их возникновения может быть различным. В зависимости от механизма возникновения межмолекулярные взаимодействия принято подразделять на четыре вида. Три вида приводят к взаимному притяжению молекул: это — ориентационное, поляризационное и дисперсионное взаимодействия; для них часто используют собирательное наименование *силы Ван-дер-Ваальса*. Четвертый вид межмолекулярного взаимодействия — это взаимное отталкивание электронов разных молекул.

Ориентационное взаимодействие возникает между полярными молекулами. Схематически такие молекулы можно изобразить в виде диполей, в которых один конец заряжен положительно, другой — отрицательно (рис. 10.1). При сближении друг с другом эти диполи стремятся расположиться в пространстве так, чтобы положительный полюс одного из них оказался вблизи отрицательного полюса другого; в этом случае между ними возникают силы притяжения.

Поляризационное взаимодействие возникает, например, при сближении полярной молекулы с неполярной. При этом, как схематически показано на рис. 10.2, электроны в неполярной молекуле стремятся удалиться от отрицательного полюса полярной молекулы и приблизиться к ее положительному полюсу. В результате этого сдвига электронной плотности неполярная молекула приобретает временный, или, как говорят, «наведенный», дипольный момент¹. Взаимодействие постоянного диполя полярной молекулы с наведенным диполем неполярной приводит к взаимному притяжению молекул. Поляризационные взаимодействия возникают и между полярными молекулами

¹ Если молекулы удалятся друг от друга, дипольный момент неполярной молекулы опять станет равным нулю.

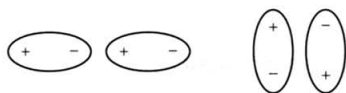


Рис. 10.1. Ориентационное взаимодействие полярных молекул: благоприятное взаимное расположение диполей

и приводят к временному увеличению их собственных дипольных моментов. Как правило, энергия поляризационного взаимодействия намного меньше, чем ориентационного.

Механизм возникновения *дисперсионного взаимодействия* более сложный. В рамках классической физики его можно объяснить, рассмотрев движение электронов в простых неполярных молекулах. В процессе этого движения электроны оказываются то по одну, то по другую сторону от ядер, что приводит к появлению у молекулы постоянно изменяющего свою величину и направление «мгновенного» дипольного момента, среднее по времени значение которого равно нулю. На рис. 10.3, *а* схематически изображено возникновение «мгновенного» дипольного момента у двухатомной неполярной молекулы. Пока молекулы удалены друг от друга на значительное расстояние, движение электронов в каждой из них происходит независимо друг от друга. Однако если расстояние между молекулами невелико (менее 1000 пм), то электроны одной молекулы стремятся удалиться от электронов другой и движение электронов в разных молекулах становится согласованным (рис. 10.3, *б*). Поэтому возникающие «мгновенные» диполи притягиваются друг к другу, что и приводит к взаимному притяжению неполярных молекул. Вероятность возникновения «мгновенных» диполей, а следовательно, и энергия дисперсион-

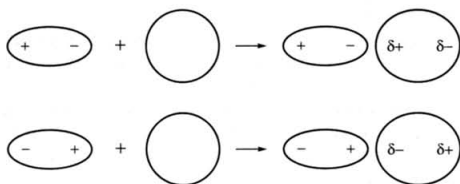


Рис. 10.2. Возникновение наведенного дипольного момента в неполярной молекуле и поляризационное взаимодействие

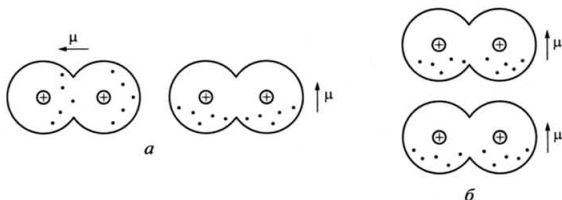
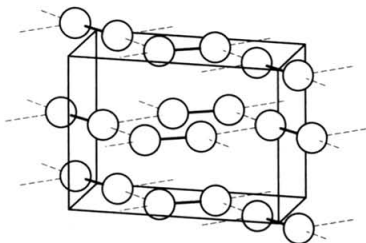


Рис. 10.3. Возникновение «мгновенного» дипольного момента μ (*а*) у двухатомной неполярной молекулы (положение электронов обозначено точками); взаимное притяжение «мгновенных» диполей (*б*) при согласованном движении электронов

Рис. 10.4. Упаковка молекул I_2 в элементарной ячейке кристаллического иода (пунктиром показаны кратчайшие межмолекулярные контакты)

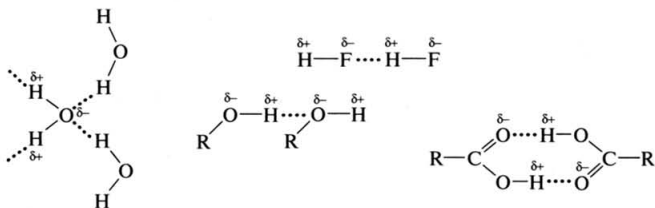


ного взаимодействия растут с увеличением числа электронов в молекулах. Так, энергия дисперсионного взаимодействия возрастает в ряду $F_2—Cl_2—Br_2—I_2$, поэтому фтор и хлор при стандартных условиях являются газами, бром — жидкостью, иод — кристаллическим веществом.

Если молекулы настолько сближаются, что их электронные оболочки начинают перекрываться, *взаимное отталкивание* электронов многократно возрастает и препятствует дальнейшему уменьшению расстояния между молекулами. Поэтому в молекулярных веществах расстояния между атомами разных молекул значительно больше, чем длины химических связей. Например, в кристаллическом иоде длина связи $I—I$ в молекуле составляет 272 пм, а кратчайшие межмолекулярные расстояния $I---I$ равны 350 пм (рис. 10.4).

10.2. Водородная связь

Межмолекулярные взаимодействия особенно сильны в воде, фтороводороде, аммиаке, спиртах, карбоновых кислотах и некоторых других веществах. Объясним причину этого явления. В молекулах всех перечисленных веществ имеется атом водорода, связанный с атомом элемента, обладающего высокой электроотрицательностью. Поэтому атом водорода имеет эффективный положительный заряд ($\delta+$), а электроотрицательный атом — отрицательный ($\delta-$). Положительно заряженный атом водорода одной молекулы притягивается к отрицательно заряженному атому другой молекулы, и их взаимное притяжение является причиной особо сильных межмолекулярных взаимодействий, для которых используют название *водородные связи*:



Из сказанного ясно, что возникновение водородных связей в основном обусловлено ориентационным взаимодействием молекул. Однако водородные

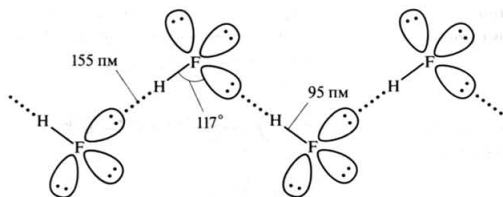


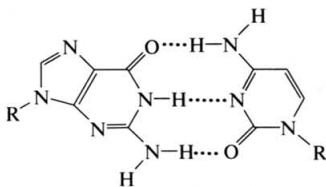
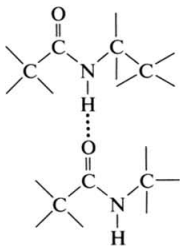
Рис. 10.5. Водородные связи в кристаллическом фтороводороде

связи отличаются от обычных ван-дер-ваальсовых сил тем, что вследствие малого размера атомов водорода молекулы могут сильнее сближаться друг с другом, а значит, и сильнее взаимодействовать. Типичные значения энергий водородных связей составляют 12—20 кДж/моль, но в некоторых веществах эта энергия достигает 30 кДж/моль и более.

Наибольшей способностью к участию в водородных связях обладают атомы водорода, связанные с атомами элементов второго периода — азота, кислорода и фтора. При переходе к третьему и последующим периодам электроотрицательность атомов убывает, а их размеры увеличиваются, в результате чего отрицательный эффективный заряд уменьшается по абсолютной величине и оказывается «размазанным» по большему объему. Поэтому способность атомов фосфора, серы и хлора участвовать в образовании водородных связей очень мала.

Пространственная направленность водородных связей свидетельствует о том, что при их образовании атомы водорода притягиваются не столько к какому-либо электроотрицательному атому, сколько к одной из его неподеленных электронных пар. Например, зигзагообразное строение цепочек $(\text{HF})_n$ в кристаллическом фтороводороде (рис. 10.5) можно объяснить тем, что атом водорода притягивается к одной из трех неподеленных электронных пар атома фтора, которые вместе с одной связывающей электронной парой образуют его тетраэдрическое окружение. Если бы взаимодействие между молекулами HF имело чисто диполь-дипольный характер, то эти цепочки были бы линейными.

Водородные связи играют важную роль в образовании различных биологических структур. С их помощью формируется вторичная структура белков, а также образуется двойная спираль дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК):



Энергия трех водородных связей между основаниями гуанином и цитозином в ДНК составляет около 90 кДж/моль, что сопоставимо с энергией ковалентных связей.

10.3. Влияние межмолекулярных взаимодействий на свойства веществ

Межмолекулярные взаимодействия влияют на свойства молекулярных веществ. Из-за них, например, молярные объемы реальных газов отличаются от молярного объема идеального газа, рассчитанного по уравнению Клапейрона—Менделеева (табл. 10.1).

Приведенные значения молярных объемов показывают, что в газообразном водороде преобладает межмолекулярное отталкивание, азот и кислород ведут себя практически как идеальные газы, а межмолекулярное притяжение становится преобладающим либо при увеличении молекулярной массы (Cl_2 , SO_2), либо при появлении условий для образования водородных связей (NH_3). По мере усиления межмолекулярных взаимодействий растет также температура перехода газа в конденсированное состояние.

Намного больше ожидаемых оказываются температуры плавления и кипения некоторых веществ. Из рис. 10.6 и 10.7 видно, что температуры плавления и кипения инертных газов плавно возрастают с увеличением молекулярной массы. Подобным образом ведут себя водородные соединения элементов 14-й группы. В остальных группах плавное увеличение температур плавления и кипения начинается лишь со вторых членов ряда, а аммиак, фтороводород и особенно вода плавятся и кипят при намного более высоких температурах, чем аналогичные соединения элементов третьего периода, молекулы которых практически не способны к образованию водородных связей.

В заключение сравним вклад отдельных видов межмолекулярного взаимодействия в энергию кристаллических решеток некоторых веществ (табл. 10.2). Для веществ, состоящих из неполярных и малополярных молекул, наиболее велика роль дисперсионного взаимодействия, тогда как в случае молекул с

Таблица 10.1. Молярные объемы (V) идеального газа и некоторых реальных газов при нормальных условиях и температуры их сжижения (конденсации) ($t_{\text{конд}}$) при давлении 1 атм

Газ	V , л/моль	$t_{\text{конд}}$, °C	Газ	V , л/моль	$t_{\text{конд}}$, °C
Идеальный газ	22,41	—	CO_2	22,26	-79*
H_2	22,43	-253	NH_3	22,09	-33
N_2	22,40	-196	Cl_2	22,06	-34
O_2	22,40	-183	SO_2	21,89	-10

* Приведена температура возгонки.

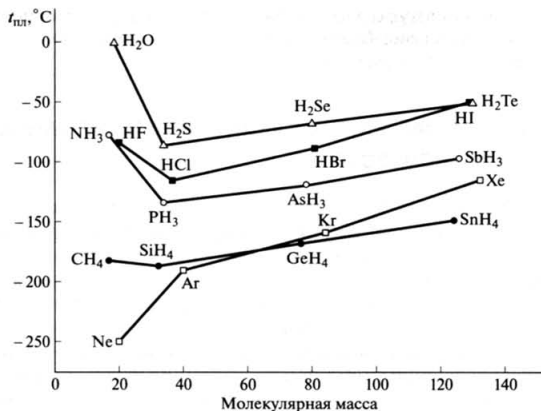


Рис. 10.6. Температуры плавления инертных газов и соединений элементов 14—17-й групп с водородом

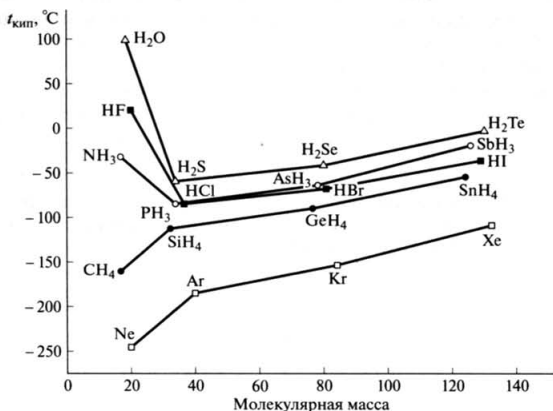


Рис. 10.7. Температуры кипения инертных газов и соединений элементов 14—17-й групп с водородом

Таблица 10.2. Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) некоторых молекулярных веществ, энергии (E) их кристаллических решеток и вклад в них ориентационного ($E_{\text{ор}}$), поляризационного ($E_{\text{пол}}$) и дисперсионного ($E_{\text{дисп}}$) взаимодействий

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$E, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{ор}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{пол}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{дисп}}, \text{кДж/моль}$
H_2	14	0,17	0	0	0,17
Ag	40	8,5	0	0	8,5
CO	68	8,7	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	8,7
He	133	15,0	0	0	15,0
HCl	159	21,1	3,3	1,0	16,8
NH_3	215	29,6	13,3	1,6	14,7
H_2O	273	47,2	36,4	1,9	8,9

высокой полярностью основной вклад в энергию дает ориентационное взаимодействие.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Какова физическая природа ван-дер-ваальсовых сил? Являются они силами притяжения или отталкивания?
- Какая из составляющих ван-дер-ваальсовых сил: дисперсионное, индукционное или ориентационное взаимодействие — является наиболее важной?
- Объясните закономерность изменения температур плавления следующих молекулярных веществ:

Вещество	CF_4	CCl_4	CBr_4	Cl_4
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	90	250	364	440

- Почему температуры плавления простых молекулярных веществ, образуемых неметаллами третьего периода, изменяются, на первый взгляд, закономерно:

Вещество	Белый фосфор P_4	Сера S_8	Хлор Cl_2
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	44	119	-101

- Почему наиболее высокие температуры плавления и кипения среди водородных соединений элементов второго периода имеет вода, хотя наиболее прочные водородные связи образуют молекулы фтороводорода?

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

11.1. Основные понятия и определения

Дать определение координационным соединениям (комплексам) чрезвычайно трудно, поскольку четкой границы между ними и обычными соединениями нет. Однако можно назвать ряд их характерных признаков.

1. В комплексах всегда можно выделить центральный атом или ион, а также молекулы или ионы, образующие его координационное окружение. В зависимости от суммы их зарядов комплекс может быть отрицательно заряженным (например, $[\text{AlF}_6]^{3-}$), положительно заряженным (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) или электронейтральным (например, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$). В химических формулах комплексные частицы записывают в квадратных скобках.
2. Комплексные частицы образуются в результате соединения друг с другом обычных ионов и молекул, причем многоатомные ионы и молекулы входят в состав комплексных частиц целиком, т.е. все химические связи в них сохраняются. Например, при смешивании растворов, содержащих ионы Fe^{2+} и CN^- в молярном соотношении 1 : 6, образуются новые ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
3. Число химических связей, которые центральный ион образует с молекулами или ионами окружения, больше, чем его степень окисления. Например, в комплексной частице $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ степень окисления иона железа +2, а число связей с цианид-ионами — шесть.

Координационные соединения достаточно широко распространены в природе. Например, минерал криолит Na_3AlF_6 содержит комплексный ион $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Многие ферменты являются комплексными соединениями, состоящими из молекул белка и ионов различных металлов. В биологических процессах участвуют такие координационные соединения, как гем, витамин B_{12} , хлорофилл. Еще больше комплексных соединений получено искусственно. Их применяют при извлечении ряда металлов из руд, для разделения смесей элементов, в качестве катализаторов, пигментов, лекарственных средств и т.д.

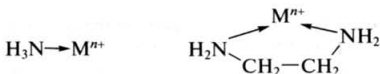
Центральный атом или ион в комплексных частицах называют *комплексообразователем*, образующие его координационное окружение нейтральные молекулы или ионы — *лигандами*, а число связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, — *координационным числом* комплексообразователя. Наиболее часто встречаются комплексы с координационными числами 6, 4 и 2.

Если комплексная частица является ионом, то в состав координационного соединения входят также противоионы. Например, заряд аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в составе соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ компенсируется зарядом четырех катионов K^+ . В растворах подобные координационные соединения полностью диссоциируют на комплексные ионы и противоионы.

Комплексообразователем обычно является ион или атом металла, хотя в некоторых случаях им может быть и неметалл; например, кремний, фосфор или бор в анионах $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PCl}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ соответственно.

Лигандами могут быть молекулы или ионы, способные стать донорами неподеленных электронных пар. Это — галогенид-ионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; многоатомные ионы CN^- , OH^- , SCN^- (тиоцианат), NO_3^- , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$ (оксалат), $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат); молекулы H_2O , CO , NH_3 . Атом лиганда, имеющий неподеленную электронную пару, называют *донорным атомом*. Чаше всего это атомы азота или кислорода, реже — атом углерода, как, например, в молекуле CO и ионе CN^- ; в ионе $S_2O_3^{2-}$ донорным является атом серы.

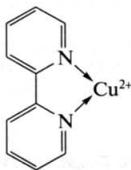
Лиганды, образующие только одну координационную связь, называют *монодентатными*. *Полидентатные лиганды* (бидентатные, тридентатные и т.д.) образуют несколько координационных связей, так как в их составе имеется несколько донорных атомов. Примером монодентатного лиганда является аммиак, тогда как этилендиамин $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ благодаря неподеленным парам двух атомов азота практически всегда бидентатен:



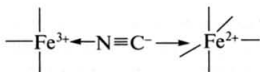
Лиганд, содержащий несколько донорных атомов, может связываться с комплексообразователем разными способами. Например, линейный тиоцианат-ион SCN^- соединяется с ионом металла либо через атом азота, либо через атом серы, а нитрит-ион NO_2^- может образовывать координационные связи с участием как атома азота, так и атома кислорода:



Комплексы, в которых полидентатный лиганд образует несколько связей с одним и тем же комплексообразователем, называют *хелатными* (клешневыми):



Лиганд, связанный одновременно с несколькими комплексообразователями, называют *мостиковым*, а сам комплекс — *полиядерным*:



Если координационное число центрального атома равно 6, связи комплексообразователя с лигандом направлены к вершинам октаэдра (рис. 11.1, а).

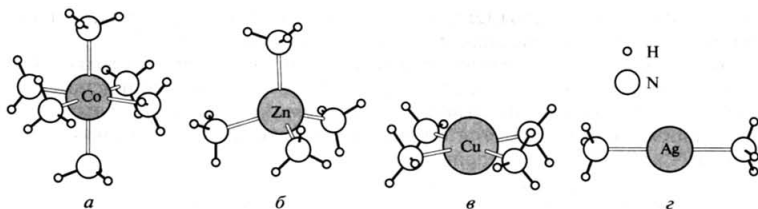


Рис. 11.1. Строение комплексных частиц:

a — октаэдрический комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; *b* — тетраэдрический $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; *в* — квадратный $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; *г* — линейный $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Октаэдрических комплексов больше всего; примерами могут служить ионы $[\text{AlF}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Координационному числу 4 соответствуют два возможных типа расположения лигандов вокруг комплексообразователя: в вершинах тетраэдра (рис. 11.1, *b*) и в вершинах квадрата (рис. 11.1, *в*). Тетраэдрическое строение имеют, например, ионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, квадратное — ионы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и молекула $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. В комплексах с координационным числом 2 связи комплексообразователя с лигандами образуют угол 180° , т.е. комплексная частица имеет линейное строение (рис. 11.1, *г*). Так построены комплексы меди(I), серебра(I) и золота(I), например $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Особенно много разнообразных и прочных комплексов образуют переходные металлы. Из непереходных лучшими комплексообразователями являются многозарядные ионы элементов 13—15-й групп (Al^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}). Комплексы щелочноземельных металлов также известны, но они менее прочные. Ионы щелочных металлов образуют комплексы только с лигандами особого строения, о которых упоминается в подразд. 11.5.

Так называемые *двойные соли*, например $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (минерал лангбейнит), NaMgF_3 (минерал нейборит) своими формулами похожи на координационные соединения. Однако их кристаллы и растворы не содержат комплексных частиц, а состоят только из простых ионов: лангбейнит из ионов K^+ , Mg^{2+} и SO_4^{2-} , а нейборит из ионов Na^+ , Mg^{2+} и F^- .

11.2. Изомерия координационных соединений

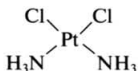
Для координационных соединений характерно явление *изомерии*, когда вещества одинакового состава различаются по строению и, следовательно, по свойствам.

Ионизационная изомерия возникает тогда, когда лиганды в комплексных ионах меняются местами с противоионами. Например, две соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ имеют одинаковый химический состав, но разное координационное окружение платины(IV).

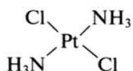
Если в солях с комплексными катионами анионы конкурируют с молекулами растворителя за место в координационном окружении, как в соедине-

ниях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то такие изомеры называют *сольватными*, или *гидратными*.

В комплексных соединениях встречается также *геометрическая изомерия*, возникающая при расположении лигандов относительно друг друга различными способами. Например, в *цис*-изомере квадратного комплекса платины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ лиганды одного типа находятся рядом, а в *транс*-изомере — напротив друг друга:



цис-Изомер



транс-Изомер

11.3. Номенклатура координационных соединений

Название комплексной частицы начинают с перечисления лигандов: сначала — отрицательно заряженных, затем — нейтральных. Если в состав комплекса входит несколько одинаковых лигандов, то их число обозначают греческими числительными: ди- (2), три- (3), тетра- (4), пента- (5), гекса- (6) и т.д. Если лиганды заряжены отрицательно, то их названия образуют, добавляя к обычному названию аниона гласную «о», например:

F ⁻	фторо-	OH ⁻	гидроксо-	NO ₃ ⁻	нитрато-
Cl ⁻	хлоро-	CN ⁻	циано-	SCN ⁻	тиоцианато-
Br ⁻	бromo-	NO ₂ ⁻	нитро-	S ₂ O ₃ ²⁻	тиосульфато-

Названия большинства нейтральных лигандов совпадают с названиями соответствующих молекул, но для некоторых из них используют специальные наименования. Например, воду в составе комплексной частицы называют «аква», аммиак — «аммин», молекулы CO и NO — «карбонил» и «нитрозил» соответственно.

После перечисления лигандов указывают комплексообразователь. Для нейтральных и катионных комплексов приводят русское название элемента, причем для катионных — в родительном падеже. Для анионных комплексов к корню латинского названия элемента добавляют суффикс «-ат» (купрат, феррат, станнат, манганат, аурат). После названия комплексообразователя римской цифрой в скобках указывают его степень окисления. Если комплексообразователь может иметь только одну степень окисления или если она равна нулю, то приводить ее не обязательно. В названия комплексных частиц входят также обозначения, указывающие на тип изомера: *цис*- или *транс*-.

Составим согласно перечисленным правилам названия некоторых соединений:

- *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — *транс*-дихлородиамминплатина(II);
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ — гексакарбонилхром (степень окисления хрома равна 0);
- $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ — гексафтороалюминат натрия (степень окисления +3 для алюминия единственно устойчивая, поэтому указывать ее не обязательно);
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(II) калия (степень окисления указана, так как для железа она не единственно возможная);

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрома(III);
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентаамминхрома(III).

11.4. Образование комплексов в растворах и их устойчивость

Комплексные соединения можно получать различными способами. Однако с практической точки зрения наибольший интерес представляют процессы образования комплексов в водных растворах, содержащих ионы металла-комплексобразователя и лиганды. Напомним, что в водных растворах катионы металлов гидратированы, причем энтальпии их гидратации, т.е. энтальпии переноса ионов из газовой фазы в водную среду, достаточно велики. Например, для ионов Fe^{2+} , Cr^{3+} и Al^{3+} они равны соответственно $-1\,925$, $-4\,623$ и $-4\,695$ кДж/моль. Это означает, что молекулы воды гидратных оболочек прочно связаны с ионами металлов и их можно считать координированными лигандами. Такие гидратированные ионы называют также *аквакомплексами*.

Процесс образования комплекса в водном растворе заключается в вытеснении молекул воды из координационного окружения иона-комплексобразователя другими частицами, образующими с этим комплексобразователем более прочные связи. Замещение молекул воды происходит ступенчато, и каждая ступень характеризуется соответствующей константой равновесия, например:



$$K_1 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_3]} = 590;$$



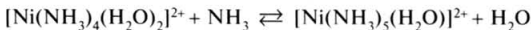
$$K_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{NH}_3]} = 170;$$



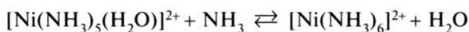
$$K_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_3]} = 54;$$



$$K_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 16,6;$$



$$K_5 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 5,4;$$



$$K_6 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,12.$$

Концентрация воды не входит в выражения для констант равновесия, так как вода является растворителем и ее активность равна единице. Константы K_i называют *ступенчатыми константами образования* координационной частицы. Обычно с увеличением номера ступени значения ступенчатых констант уменьшаются.

Константу равновесия суммарного процесса



обозначают β и называют *константой устойчивости комплекса* $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_3]^6}.$$

Для этого комплекса константа устойчивости β равна произведению шести ступенчатых констант K_i :

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 = 5,4 \cdot 10^8.$$

Константу устойчивости можно записать не только для комплекса, в котором все молекулы воды замещены другими лигандами, но и для любой промежуточной частицы; например, для комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_3]^2}.$$

Значение константы устойчивости β комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ равно произведению ступенчатых констант K_1 и K_2 :

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = K_1 K_2 = 1,0 \cdot 10^5.$$

Таким образом, константа устойчивости любой комплексной частицы равно произведению ступенчатых констант процессов, из которых складывается реакция ее образования.

Реакции комплексообразования и соответствующие им константы равновесия часто записывают в сокращенной форме, не указывая в формулах и уравнениях молекулы воды:



$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6};$$

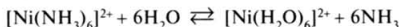


$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2}.$$

Константы β (и десятичные логарифмы этих констант $\lg\beta$) приводят в справочниках. Их значения чаще всего относятся к стандартным условиям (температура 25 °С, давление 1 атм).

В зависимости от химической природы лигандов и комплексообразователей значения констант устойчивости комплексов могут изменяться в весьма широком диапазоне. Так, константа устойчивости комплексного иона $[\text{FeCl}_4]^-$ составляет лишь 0,06, комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ — $1,0 \cdot 10^4$, а очень прочного комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ — $1,0 \cdot 10^{56}$.

Иногда в справочниках приводят *константы нестойкости* ($K_{\text{нест}}$) комплексов, которые являются константами равновесия реакций разрушения комплексов, т.е. замещения лигандов молекулами воды; например:



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$$

или в сокращенной форме, не указывая участвующие в реакции молекулы воды:



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}.$$

Поскольку реакция разрушения комплекса является обратной по отношению к реакции его образования, константа нестойкости комплекса связана с его константой устойчивости соотношением

$$K_{\text{нест}} = 1/\beta.$$

Константа устойчивости β связана со стандартной энергией Гиббса реакции замещения молекул воды на другие лиганды $\Delta_r G^\circ$ формулой (4.5):

$$\beta = e^{-\Delta_r G^\circ / (RT)}$$

или

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \beta.$$

Расчет значений $\Delta_r G^\circ$ по этой формуле показывает, что стандартные энергии Гиббса образования комплексов $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ составляют соответственно +7, -23 и -320 кДж/моль.

На сегодняшний день не существует простых закономерностей, которые позволяли бы предсказывать устойчивость координационных соединений. Однако можно сделать некоторые обобщения на основе имеющихся экспериментальных данных.

- Для непреходных элементов, а также металлов, стоящих в начале d -рядов, наиболее устойчивы комплексы с галогенид- и гидроксид-ионами:

Комплекс	Константа устойчивости β
$[\text{AlF}_4]^-$	$5,6 \cdot 10^{17}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$\sim 10^{25}$
$[\text{In}(\text{OH})_4]^-$	$\sim 10^{35}$
$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$\sim 10^6$

- Способность образовывать комплексы с нейтральными лигандами, донорными атомами которых являются атомы азота, в наибольшей степени проявляется у d -металлов и возрастает по мере движения по периоду. Например, устойчивость комплексов с аммиаком $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и этилендиамином (en) $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}$ растет в ряду от Mn^{2+} до Cu^{2+} и немного снижается при переходе к Zn^{2+} (табл. 11.1).
- Катионы переходных металлов с заполненным или почти заполненным d -подуровнем образуют очень прочные комплексы с цианид-ионами:

Комплекс	Константа устойчивости β
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{41}$
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\sim 10^{42}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\sim 10^{37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\sim 10^{44}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\sim 10^{64}$

- Комплексообразующая способность катионов переходных металлов обычно возрастает при движении по группе сверху вниз (табл. 11.2).

Токсичность катионов многих тяжелых металлов (Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} и др.) связана как раз с тем, что они образуют очень прочные комплексы с молекулами белков, нарушая их нормальное функционирование.

Таблица 11.1. Константы устойчивости β комплексов с аммиаком и этилендиамином

Комплекс	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	20	—	$\sim 10^5$	$9,0 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^9$
$[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}$	$7,4 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{20}$	$9,3 \cdot 10^{10}$

Таблица 11.2. Константы устойчивости β комплексов $[ML_4]$ и $[ML_2]$

$[ML_4]$						$[ML_2]$		
M	L = NH_3	L = Cl^-	M	L = NH_3	L = Cl^-	M	L = NH_3	L = Br^-
Zn^{2+}	$2,9 \cdot 10^9$	0,03	Ni^{2+}	$9,0 \cdot 10^7$	—	Cu^+	$4,5 \cdot 10^7$	$\sim 10^6$
Cd^{2+}	$3,5 \cdot 10^6$	50	Pd^{2+}	$\sim 10^{30}$	$\sim 10^{15}$	Ag^+	$\sim 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$
Hg^{2+}	$1,9 \cdot 10^{19}$	$\sim 10^{16}$	Pt^{2+}	$\sim 10^{36}$	$\sim 10^{17}$	Au^+	$\sim 10^{27}$	$\sim 10^{13}$

Все перечисленные закономерности относятся лишь к процессам комплекссообразования в водных растворах. В других растворителях относительная устойчивость комплексов может быть совершенно иной.

11.5. Хелатный и макроциклический эффекты

Хелатные комплексы полидентатных лигандов почти всегда намного прочнее комплексов с монодентатными лигандами, содержащими такие же донорные атомы. Это явление называют *хелатным эффектом*. Например, константа устойчивости аммиачного комплекса кадмия $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ примерно в 1 500 раз меньше, чем комплекса с этилендиамином $[Cd(en)_2]^{2+}$. Причина этого заключается в том, что при взаимодействии гидратированного иона кадмия(II) с аммиаком каждая молекула аммиака замещает одну молекулу воды гидратной оболочки, поэтому число частиц в системе не изменяется. При образовании же комплексного катиона кадмия(II) с этилендиамином две молекулы лиганда вытесняют четыре молекулы воды. При этом число свободных частиц в системе значительно увеличивается, и энтропия системы возрастает. Таким образом, причина хелатного эффекта — увеличение энтропии системы при замещении монодентатных лигандов (молекул воды) полидентатными и, как следствие, уменьшение энергии Гиббса.

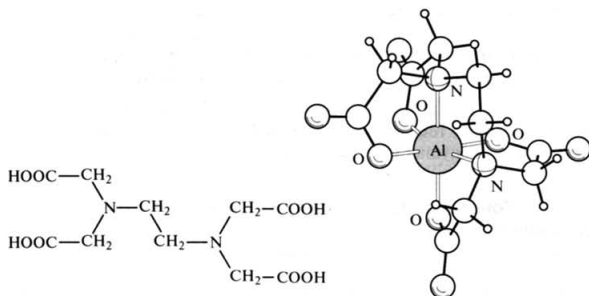


Рис. 11.2. Строение молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты и комплекса иона Al^{3+} с анионом этой кислоты

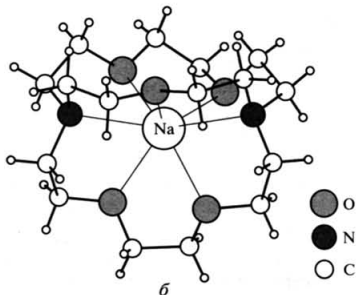
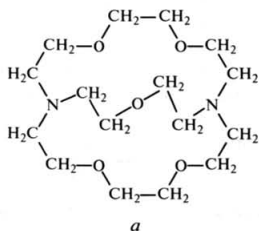


Рис. 11.3. Макроциклический лиганд [2.2.1]-криптант (а) и строение его комплекса с ионом Na^+ (б)

Специально сконструированные полидентатные лиганды с повышенной способностью к образованию хелатных комплексов получили название *комплексоны*. Наиболее широко применяемым комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота (рис. 11.2). Ее анион гексадентатен (две координационные связи образуются с участием атомов азота и четыре — за счет атомов кислорода карбоксильных групп). Он образует очень прочные комплексы с ионами всех металлов за исключением щелочных.

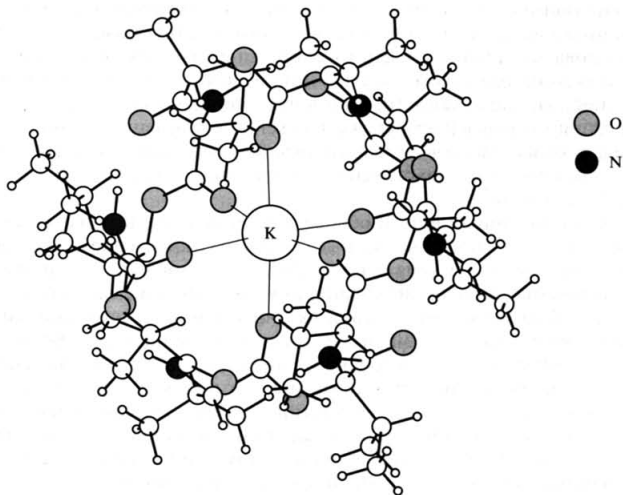


Рис. 11.4. Строение комплекса катиона K^+ с молекулой валиномицина

Исключительно высокой устойчивостью характеризуются комплексы катионов металлов с так называемыми *макроциклическими лигандами*. Донорные атомы этих лигандов расположены в пространстве так, что образуют готовое координационное окружение, в которое встраивается ион-комплексобразователь (рис. 11.3).

Макроциклические лиганды высоко селективны, т.е. образуют особо прочные комплексы с катионами определенного размера. Сочетание селективности макроциклических лигандов с высокой прочностью образующихся комплексов носит название *макроциклического эффекта*.

Среди природных макроциклических лигандов важную роль играют *порфирины* — сложные органические молекулы, содержащие четыре атома азота. Порфириновыми комплексами являются гем, входящий в состав гемоглобина, витамин B_{12} , а также хлорофилл (см. подразд. 20.8, рис. 20.1).

Еще один природный макроциклический лиганд — антибиотик валиномицин, вырабатываемый некоторыми грибами. Валиномицин селективен по отношению к ионам калия. Образующиеся комплексы (рис. 11.4) приобретают способность проникать через межклеточные мембраны, что приводит к нарушению калий-натриевого баланса микроорганизмов и их гибели.

11.6. Химическая связь в координационных соединениях

С современной точки зрения координационная связь является частным случаем ковалентной связи. Поэтому для ее описания можно использовать метод электронных пар и метод молекулярных орбиталей (см. гл. 9). Метод электронных пар достаточно прост и во многих случаях позволяет правильно прогнозировать строение и магнитные свойства комплексных частиц. Однако он использует ряд грубых допущений, значительно ограничивающих его прогностические возможности. Применять метод молекулярных орбиталей для описания химической связи в комплексных соединениях сложнее, но зато он обладает более высокой предсказательной способностью. С его помощью можно объяснить не только строение и магнитные свойства, но и, например, окраску комплексов.

Метод электронных пар. В основе метода электронных пар лежит представление о том, что координационные связи образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар лигандов с гибридованными свободными атомными s -, p - и d -орбиталями комплексобразователя. Строение комплексной частицы определяется типом гибридизации этих орбиталей, а магнитные свойства — наличием неспаренных электронов на орбиталях комплексобразователя. Покажем на нескольких примерах, как использование метода электронных пар позволяет предсказывать строение и свойства комплексных частиц. Для простоты ограничимся лишь комплексами с монодентантными лигандами, предоставляющими для образования координационной связи только одну неподеленную электронную пару, например комплексами с аммиаком и хлорид-ионами.

В ионе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ комплексобразователь катион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^{10}4s^04p^0$, т.е. свободными у него остаются одна $4s$ -

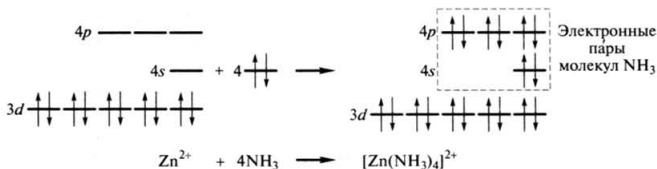


Рис. 11.5. Распределение электронов по атомным орбиталям иона Zn^{2+} при образовании комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

и три $4p$ -орбитали. Их гибридизация дает четыре sp^3 -гибридизованные орбитали, на которые и переходят неподеленные электронные пары молекул NH_3 . Гибридизованные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, поэтому образующийся комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ имеет тетраэдрическое строение. Схема заполнения электронами свободных орбиталей иона Zn^{2+} в комплексном ионе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ представлена на рис. 11.5. Поскольку на всех орбиталях электроны спарены, комплекс является диамагнитным.

Применим метод электронных пар к описанию химической связи в комплексах никеля(II) с координационным числом 4. Электронная конфигурация валентных орбиталей иона Ni^{2+} следующая: $3d^8 4s^0 4p^0$. В соответствии с правилом Хунда три d -орбитали в свободном ионе заняты электронными парами, а две — неспаренными электронами. В зависимости от природы лиганда эти два электрона при образовании комплекса могут остаться неспаренными, а могут образовать пару, освободив при этом одну из d -орбиталей.

Лиганды, не влияющие на распределение электронов по орбиталям комплексообразователя, называют *лигандами слабого поля*. К ним относят ионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , а для большинства комплексообразователей — также SCN^- и H_2O . Лиганды, под влиянием которых изначально неспаренные электроны комплексообразователя располагаются на его d -орбиталях попарно, называют *лигандами сильного поля*; к ним относят ионы CN^- , NO_2^- и молекулы CO . Молекула аммиака NH_3 с разными комплексообразователями может быть лигандом как слабого, так и сильного поля.

На рис. 11.6 показано распределение электронов по атомным орбиталям иона-комплексообразователя при образовании комплексов никеля(II) с лигандами слабого поля (рис. 11.6, а) и лигандами сильного поля (рис. 11.6, б). В первом случае (лигандами являются хлорид-ионы) координационные связи образуются с участием четырех свободных орбиталей внешнего уровня ($4s$ и $4p$) комплексообразователя, что приводит, как и в случае образования комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, к sp^3 -гибридизации этих орбиталей и тетраэдрическому строению $[NiCl_4]^{2-}$. На $3d$ -подуровне комплексообразователя остается два неспаренных электрона (см. рис. 11.6, а), поэтому соли, содержащие анионы $[NiCl_4]^{2-}$, обладают парамагнитными свойствами.

В ионе $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ион Ni^{2+} координирован лигандами сильного поля CN^- . Под их влиянием электроны на четырех $3d$ -орбиталях иона Ni^{2+} располагаются попарно, а пятая $3d$ -орбиталь становится свободной (рис. 11.6, б). Эта орбиталь, а также $4s$ - и две $4p$ -орбитали принимают участие в гибридизации. Четыре dsp^2 -гибридизованные орбитали комплексообразователя направлены

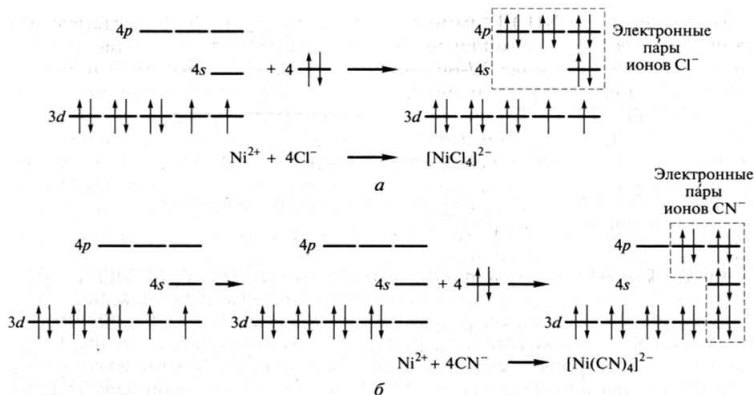


Рис. 11.6. Распределение электронов по атомным орбиталим иона Ni^{2+} :

а — в комплексе $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ с лигандами слабого поля; *б* — в комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ с лигандами сильного поля

к вершинам квадрата, поэтому строение частицы $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ — квадратное. Комплекс диамагнитный, поскольку неспаренных электронов нет.

В заключение покажем, как метод электронных пар описывает химическую связь в октаэдрических комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Электронная конфигурация иона Co^{2+} — $[\text{Ar}]3d^74s^04p^0$, иона Co^{3+} — $[\text{Ar}]3d^64s^04p^0$.

В комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ молекулы NH_3 проявляют свойства лигандов слабого поля, поэтому *d*-электроны иона Co^{2+} занимают все 3*d*-орбитали, а шесть электронных пар молекул NH_3 переходят на свободные 4*s*-, три 4*p*- и две 4*d*-орбитали (рис. 11.7, *а*). Гибридизация этих атомных орбиталей дает шесть гибридных орбиталей sp^3d^2 -типа, направленных к вершинам октаэдра. Образующийся комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеет октаэдрическое строение и обладает парамагнитными свойствами.

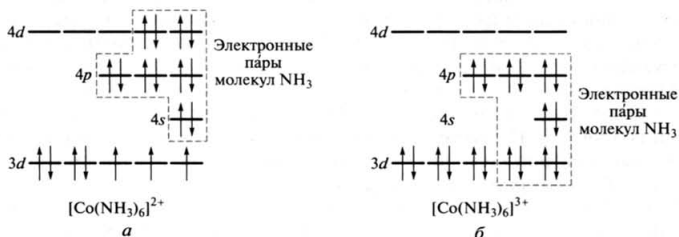


Рис. 11.7. Распределение электронов по атомным орбиталим комплексообразователя: *а* — в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; *б* — в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

В комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ аммиак — лиганд сильного поля. Вследствие этого шесть электронов комплексообразователя располагаются на трех $3d$ -орбиталях попарно, а две $3d$ -орбитали остаются свободными. Эти две $3d$ -орбитали, а также одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали занимают электронные пары лигандов (рис. 11.7, б). Возникающая при этом d^2sp^3 -гибридизация также соответствует октаэдрическому строению комплексного иона. Однако поскольку энергия $3d$ -орбиталей намного меньше энергии $4d$ -орбиталей, их заполнение электронными парами лигандов энергетически более выгодно. Поэтому координационные связи в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ намного прочнее ($\beta = 1 \cdot 10^{36}$), чем в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\beta = 1 \cdot 10^4$). Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не содержит неспаренных электронов и является диамагнитным.

Метод молекулярных орбиталей. В методе молекулярных орбиталей химическую связь в комплексных соединениях описывают при помощи энергетических диаграмм комплексных частиц. Покажем, как их строят на примере октаэдрических комплексов $3d$ -переходных металлов, валентными у которых являются $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбитали. Молекулярные орбитали комплексных частиц будем представлять в виде комбинаций атомных орбиталей комплексообразователя и лигандов. Кроме того, будем считать, что от каждого лиганда в образовании координационных связей участвует только одна орбиталь, образующая σ -связь с комплексообразователем. Из девяти атомных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов перекрываются только шесть: одна $4s$ -, три $4p$ - и две $3d$ -орбитали ($3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$) (рис. 11.8). Орби-

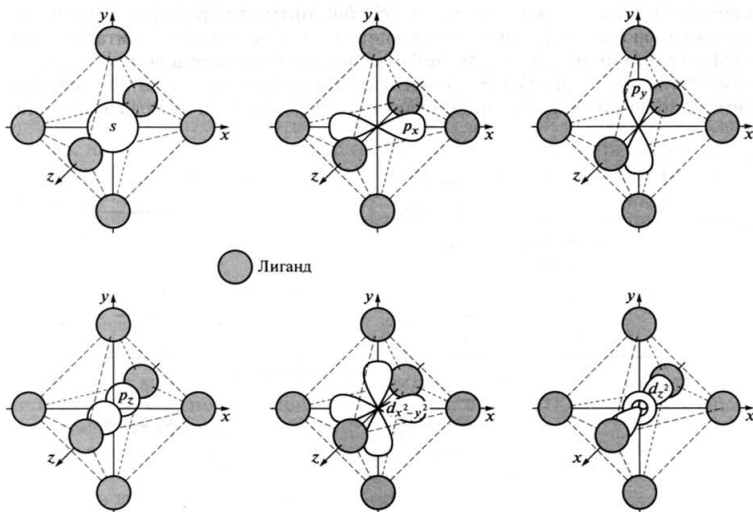


Рис. 11.8. Перекрывание орбиталей комплексообразователя и лигандов в октаэдрическом комплексе, приводящее к образованию координационных связей

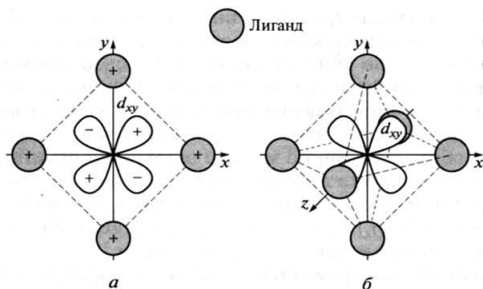


Рис. 11.9. Пример неэффективного σ -перекрывания с участием d -орбитали:

a — сечение; b — трехмерное изображение

тали $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, направленные вдоль диагоналей координатных плоскостей, не могут перекрываться с орбиталями лигандов по σ -типу (рис. 11.9).

Схема энергетической диаграммы молекулярных орбиталей комплекса $3d$ -металла показана на рис. 11.10, a . Напомним, что энергии орбиталей иона-комплексобразователя возрастают в следующей последовательности: $3d < 4s < 4p$. Связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали, обозначенные на энергетической диаграмме соответственно σ_s и σ_s^* , образуются при взаимодействии $4s$ -орбитали комплексобразователя с орбиталями лигандов; три связывающие σ_p и три разрыхляющие σ_p^* молекулярные орбитали — при взаимодействии $4p_x$ -, $4p_y$ - и $4p_z$ -орбиталей комплексобразователя с орбиталями лигандов. Перекрывание орбиталей лигандов с $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ -орбиталями комплексобразователя дает две связывающие σ_d и две разрыхляющие

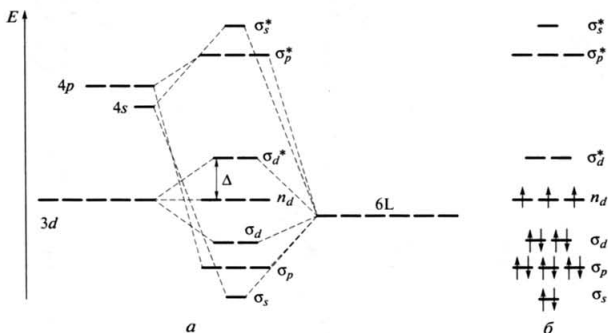


Рис. 11.10. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса $3d$ -переходного металла (a); распределение электронов по молекулярным орбиталям в комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (b)

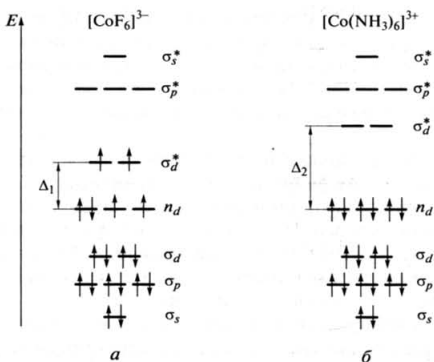


Рис. 11.11. Распределение электронов по молекулярным орбиталям в комплексах с лигандами слабого поля $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (а) и сильного поля $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (б)

парно занимают все три несвязывающие n_d -орбитали, а лишь потом начинают заполнять разрыхляющие σ_d^* -орбитали (рис. 11.11, б).

Например, в октаэдрических комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ число размещаемых на молекулярных орбиталях электронов одинаково. Однако фторид-ион является лигандом слабого поля, поэтому электроны в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ занимают молекулярные орбитали n_d - и σ_d^* -типа (см. рис. 11.11, а). Аммиак в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — лиганд сильного поля. Энергия Δ_2 здесь намного больше, чем энергия Δ_1 в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, следовательно, электроны заполняют только n_d -орбитали, оставляя свободными молекулярные σ_d^* -орбитали (см. рис. 11.11, б).

Таким образом, в понятия «лиганды сильного поля» и «лиганды слабого поля» как в методе электронных пар, так и в методе молекулярных орбиталей вкладывается абсолютно одинаковый смысл: сила поля лигандов определяет, будут ли электроны располагаться на орбиталях по одному или попарно.

Комплексные частицы с наибольшим числом неспаренных электронов, называют *высокоспиновыми*. В приведенном выше примере это парамагнитный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, суммарный спин которого равен $4 \cdot \frac{1}{2} = 2$. Если же более устойчиво состояние со спаренными электронами, то комплекс называют *низкоспиновым*, как, например, диамагнитный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, суммарный спин которого равен нулю.

11.7. Окраска комплексов

В подразд. 9.12 было отмечено, что окраску химических веществ можно объяснить тем, что при поглощении квантов видимого света электроны в молекулах переходят с занятых молекулярных орбиталей на свободные. В комплексах переходных металлов наименьшая энергия электронного возбужде-

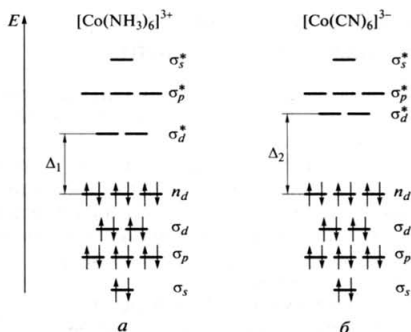


Рис. 11.12. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (а) и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (б)

Таблица 11.3. Характеристики комплексных ионов кобальта(III)

Комплексный ион	Поглощаемый свет	Окраска водного раствора	Δ , эВ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Синяя область	Желто-оранжевая	2,84
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	Область УФ диапазона	Бесцветная	3,97

ния отвечает переносу электрона с n_d - на σ_d^* -орбиталь, т.е. энергии расщепления Δ (см. рис. 11.10). Поскольку эта энергия определяется положением лиганда в спектрохимическом ряду, комплексные соединения одного и того же металла с разными лигандами могут иметь разную окраску.

Сравним окраску аммиачного и цианидного комплексов кобальта(III) октаэдрического строения. Ион Co^{3+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^6$. Электроны в комплексах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ размещаются на связывающих σ_s , σ_p , σ_d и несвязывающих n_d молекулярных орбиталях одинаковым образом, и оба комплекса являются низкоспиновыми (рис. 11.12). Однако энергия расщепления Δ_1 в аммиачном комплексе (см. рис. 11.12, а) меньше, чем Δ_2 в цианидном (см. рис. 11.15, б), поэтому перенос электрона с n_d - на σ_d^* -орбиталь в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ требует меньших затрат энергии по сравнению с комплексом $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Следовательно, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ должен поглощать излучение с большей длиной волны, чем $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Действительно, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ желтый — и это говорит о поглощении света в синей области, а комплексный ион $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ бесцветный, так как он поглощает более коротковолновое ультрафиолетовое (УФ) излучение (табл. 11.3).

Если все n_d - и σ_d^* -орбитали в комплексе полностью заполнены, то переходы между ними невозможны. Поэтому комплексы ионов с занятым d -подуровнем (Zn^{2+} , Ag^+), как правило, бесцветные.

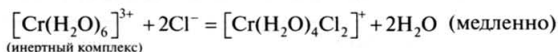
11.8. Химические реакции с участием комплексных частиц

Среди всего многообразия химических реакций, в которых участвуют комплексные частицы, выделяют три группы наиболее важных процессов:

- реакции замещения лигандов;
- реакции с изменением степени окисления комплексообразователя;
- реакции, в которые вступают координированные лиганды.

1. Комплексы, для которых реакции замещения лигандов в координационном окружении комплексообразователя проходят очень быстро, называют *лабильными*, а комплексы, для которых эти реакции протекают медленно или не протекают вообще, — *инертными*.

Например, аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ лабилен и молекулы воды замещаются в нем молекулами аммиака практически мгновенно, тогда как в инертном аквакомплексе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ для замещения части молекул воды на хлорид-ионы требуется несколько часов:



Лабильными являются большинство комплексов никеля(II), меди(II), кобальта(II) и непереходных элементов. К инертным относятся многие октаэдрические комплексы хрома(III), кобальта(III), рутения(III), родия(III), а также квадратные комплексы золота(III) и платины(II).

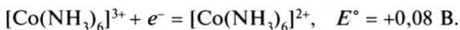
Лабильность и инертность относятся к кинетическим характеристикам комплексов и никак не связаны с их устойчивостью¹. Например, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ является одновременно и устойчивым ($\beta \sim 10^{37}$), и инертным, а комплекс $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ устойчив ($\beta \sim 10^{39}$), но лабилен. Обычно инертность комплекса обусловлена большой энергией активации реакции замещения лиганда. Энергия активации процесса замещения молекул воды в аквакомплексе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на хлорид-ионы составляет более 100 кДж/моль.

2. Координированные лиганды оказывают значительное влияние на реакции, протекающие с изменением степени окисления иона-комплексообразователя. Так, гидратированный ион Co^{3+} является очень сильным окислителем, способным окислять хлорид-ионы до хлора, а воду — до кислорода, тогда как кобальт(III) в составе аммиачного комплекса не проявляет сколько-нибудь заметных окислительных свойств.

Это связано с тем, что молекулы NH_3 связываются с ионами Co^{3+} гораздо прочнее, чем с ионами Co^{2+} (константа устойчивости комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ равна $1,6 \cdot 10^{35}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} - 2,5 \cdot 10^4$), т.е. комплексообразование стабилизирует степень окисления кобальта +3. Поэтому электродный потенциал полуреакции с участием аммиачных комплексных ионов оказывается меньше

¹ Устойчивость комплекса определяется величиной $\Delta_r G^\circ$ реакции его образования и значением константы устойчивости β .

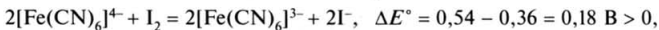
электродного потенциала процесса восстановления гидратированных ионов Co^{3+} до Co^{2+} :



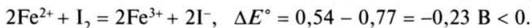
Точно так же, поскольку гексацианоферрат(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\beta = 10^{44}$) устойчивее гексацианоферрата(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\beta = 10^{37}$), электродный потенциал полуреакции



меньше, чем для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,77 В). Поэтому железо(II) в составе гексацианоферрата легко окисляется иодом ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0,54 \text{ В}$):

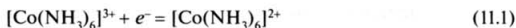


тогда как отрицательная разность электродных потенциалов аналогичной реакции с гидратированным ионом Fe^{2+} свидетельствует о невозможности ее протекания при стандартных состояниях реагентов:



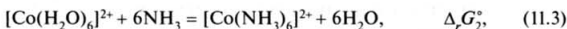
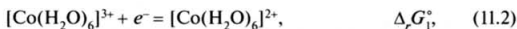
Потенциалы полуреакций с участием комплексных ионов определяют экспериментально или рассчитывают по законам термодинамики.

Покажем, как рассчитать стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:

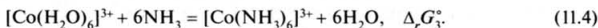


Стандартную энергию Гиббса этой реакции обозначим $\Delta_r G_x^\circ$.

Уравнение (11.1) можно получить, складывая следующие уравнения:



и вычитая из полученной суммы уравнение



Поэтому энергия Гиббса $\Delta_r G_x^\circ$ будет равна

$$\Delta_r G_x^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ.$$

Стандартную энергию Гиббса процесса (11.2) рассчитаем по значению стандартного электродного потенциала $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ$:

$$\Delta_r G_1^\circ = -nFE_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ,$$

значения $\Delta_r G_2^\circ$ и $\Delta_r G_3^\circ$ — по константам устойчивости β аммиачных комплексов кобальта(II) и кобальта(III) соответственно:

$$\Delta_r G_2^\circ = -RT \ln \beta([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}),$$

$$\Delta_r G_3^\circ = -RT \ln \beta([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}).$$

В итоге получим

$$\Delta_r G_x^\circ = -nFE_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ - RT \ln \beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \right) + RT \ln \beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \right)$$

или, группируя логарифмические члены:

$$\Delta_r G_x^\circ = -nFE_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ - RT \ln \frac{\beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \right)}{\beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \right)}.$$

Учитывая, что

$$\Delta_r G_x^\circ = -nFE_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}^\circ,$$

находим

$$E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}^\circ = -\frac{\Delta_r G_x^\circ}{nF} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \right)}{\beta \left([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \right)}.$$

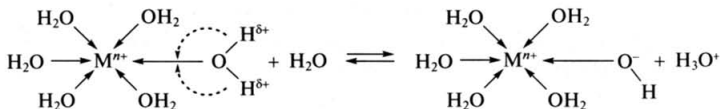
Подставив в приведенное уравнение справочные значения констант устойчивости $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, а также значение $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ$ получим

$$E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}^\circ = 0,08 \text{ В.}$$

3. Координированные лиганды меняют не только свойства иона-комплексобразователя, но и свои собственные. Например, константа равновесия процесса переноса протона от молекулы воды гидратной оболочки алюминия(III) к молекуле воды-растворителя¹:



равна $7,9 \cdot 10^{-6}$, что существенно больше константы процесса переноса протона между двумя одинаковыми молекулами воды (10^{-14}). Объяснить такое отличие можно тем, что электронная плотность в молекуле координированной воды заметно смещается в сторону иона-комплексобразователя, что облегчает диссоциацию связей О—Н и приводит к появлению у аквакомплексов в соответствии с теорией Бренстеда кислотных свойств:



В частности, аквакомплекс алюминия является лишь немного более слабой кислотой, чем уксусная ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

¹ В данном процессе легко узнать гидролиз иона алюминия (см. подразд. 6.5).

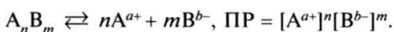
Точно так же как молекулы воды, кислотные свойства в составе некоторых комплексов проявляют молекулы аммиака. Правда, в этом случае для отщепления протона требуется участие в реакции сильного основания, например:



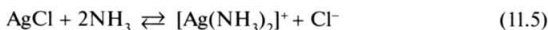
Свободные молекулы аммиака кислотными свойствами практически не обладают (см. подразд. 18.2.3).

11.9. Влияние комплексообразования на равновесие раствор—осадок

В насыщенном растворе малорастворимого электролита существует равновесие, константа которого — произведение растворимости:



Если один из ионов, присутствующих в растворе, связать в комплексную частицу, то равновесие сместится вправо. Например, при добавлении аммиака к насыщенному раствору хлорида серебра протекает реакция



Константу равновесия этой реакции можно рассчитать по уравнению

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]} = \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \text{ПР}(\text{AgCl}) = \\ = 1,1 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 0,002.$$

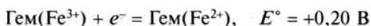
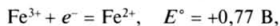
Такое значение константы равновесия позволяет избытком аммиака сместить равновесие реакции (11.5) в сторону полного растворения осадка.

Если добавить аммиак к насыщенному раствору гораздо менее растворимого иодида серебра ($\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$), осадок не растворится, так как константа равновесия аналогичного процесса намного меньше и равна $9,4 \cdot 10^{-10}$. Даже большим избытком аммиака сместить равновесие до полного растворения осадка AgI невозможно.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите химические формулы: а) тетрахлороаурата(III); б) гексаамминкобальта(II).
2. Для комплексной соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Br}$: а) укажите комплексную частицу, противоионы, лиганды, комплексообразователь и его координационное число; б) определите степень окисления комплексообразователя и заряд комплексной частицы. Какие изомеры имеет это соединение?
3. Как связаны общая константа устойчивости β комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и ступенчатые константы K_i его образования?
4. Используя метод электронных пар, объясните, почему комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ является тетраэдрическим и парамагнитным, а комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ — квадратным и диамагнитным.

5. Какие d -орбитали ионов переходных металлов могут участвовать в образовании координационных σ -связей в октаэдрических комплексах?
6. Почему комплексы ионов Cu^{2+} окрашены, а комплексы ионов Cu^+ бесцветные?
7. Как называют комплексы, реакции замещения лигандов в которых проходят:
а) быстро; б) медленно?
8. По известным значениям электродных потенциалов процессов



определите, какой из ионов — Fe^{3+} или Fe^{2+} — прочнее связан с лигандом в молекуле гема.

9. Приведите примеры растворения осадков малорастворимых солей в результате комплексообразования.

Глава 12

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДЕ

12.1. Распространенность элементов

Наиболее распространенными элементами во Вселенной являются водород и гелий. Однако состав окружающего нас мира, т.е. литосферы (земной коры), гидросферы и атмосферы, значительно отличается от состава космического вещества. Это отличие возникло уже в момент образования Земли¹ и усугубилось в ходе ее геологической эволюции, а также под влиянием деятельности живых организмов.

В табл. 12.1 приведено содержание различных химических элементов в живой природе и в организме человека.

По содержанию в земной коре элементы подразделяют на *широко распространенные* (более 1 %), элементы *средней распространенности* (от 0,001 до 1 %) и *редкие* (менее 0,001 %). На восемь широко распространенных элементов приходится примерно 98,8 % массы земной коры, а все остальные элементы составляют лишь 1,2 % (рис. 12.1). В геологии и геохимии используют также термин *рассеянные элементы*. Так называют элементы, которые не образуют скоплений соединений (минералов). Среди элементов средней распространенности рассеянными являются галлий, рубидий и ванадий. Рассеянные элементы содержатся преимущественно в виде примесей в минералах,

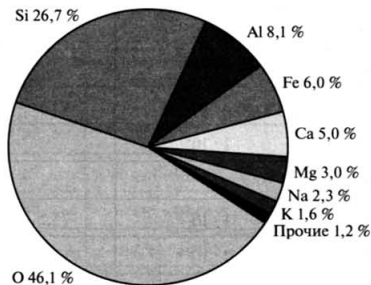


Рис. 12.1. Диаграмма распространенности элементов в земной коре

¹ По современным данным Земля образовалась 4,6 миллиарда лет назад

Таблица 12.1. Содержание химических элементов (мас. %) в окружающем мире и в организме человека*

Элемент	Литосфера	Мировой океан	Воздух	Организм человека
O	46,1	85,8	23,1	62
Si	26,7	$5 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Al	8,1	$1 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	6,0	$5 \cdot 10^{-6}$		0,01
Ca	5,0	0,04		2
Mg	3,0	0,14		0,03
Na	2,3	1,1		0,08
K	1,6	0,04		0,2
Ti	0,6	$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$
H	0,11	10,7	$3 \cdot 10^{-5}$	10
Mn	0,09	$2 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$
P	0,08	$5 \cdot 10^{-6}$		1
C	0,05	0,002	0,012	21
Ba	0,04	$5 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Cl	0,04	1,9		0,1
S	0,04	0,09	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	0,16
Zr	0,02			
F	0,02	$1 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$
Sr	0,02	$8 \cdot 10^{-4}$		0,001
V	0,02	$3 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Ce	0,015	$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	0,015			$1 \cdot 10^{-5}$
N	0,01	$1 \cdot 10^{-5}$	75,5	3,1
Rb	0,01	$2 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	0,01	$1 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-4}$
Ni	0,009	$2 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-6}$
Sn	0,008			

Элемент	Литосфера	Мировой океан	Воздух	Организм человека
Li	0,006	$1 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-4}$
Zn	0,005	$5 \cdot 10^{-6}$		0,001
Co	0,004	$5 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$
La	0,003	$3 \cdot 10^{-10}$		
Ga	0,002	$3 \cdot 10^{-9}$		
Nb	0,002			
Y	0,002	$3 \cdot 10^{-8}$		
Sc	0,001	$8 \cdot 10^{-11}$		
Th	0,001	$1 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-7}$
Be	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-10}$		
B	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-5}$
Cs	$4 \cdot 10^{-4}$			
Hf	$4 \cdot 10^{-4}$			
Mo	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$		$5 \cdot 10^{-5}$
As	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-6}$
Tl	$3 \cdot 10^{-4}$			
Ta	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$		
U	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-8}$
Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,007		$1 \cdot 10^{-4}$
Ge	$1,5 \cdot 10^{-4}$			
Pb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-6}$
W	$1 \cdot 10^{-4}$			
Se	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$		
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$		
Cd	$3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-4}$
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-5}$
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-5}$
In	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$		

Элемент	Литосфера	Мировой океан	Воздух	Организм человека
Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$		$5 \cdot 10^{-7}$
Bi	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$		$2 \cdot 10^{-6}$
Os	$5 \cdot 10^{-6}$			
Ar	$4 \cdot 10^{-6}$		1,3	
Pd	$1 \cdot 10^{-6}$			
Te	$1 \cdot 10^{-6}$			
Ru	$5 \cdot 10^{-7}$			
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$		$1 \cdot 10^{-7}$
Pt	$5 \cdot 10^{-7}$			
Ir	$1 \cdot 10^{-7}$			
Rh	$1 \cdot 10^{-7}$			
Re	$7 \cdot 10^{-8}$			
Ne	$7 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-3}$	
Ac	$6 \cdot 10^{-10}$			
Ra	$2 \cdot 10^{-10}$			$1 \cdot 10^{-12}$
Po	$2 \cdot 10^{-14}$			
Kr			$3 \cdot 10^{-4}$	
Xe			$5 \cdot 10^{-5}$	
He			$6 \cdot 10^{-5}$	
Rn			$4 \cdot 10^{-17}$	

* Приведенные значения являются приблизительными оценками, так как состав литосферы окончательно не установлен, состав морской воды зависит от широты и глубины, с которой взят образец, состав воздуха изменяется в зависимости от его влажности и при смене времен года, а состав человеческого организма зависит от пола и возраста человека, а также от его физического состояния.

образованных их более распространенными химическими аналогами: галлий — в минералах, содержащих алюминий, рубидий — в калийсодержащих минералах. Поскольку концентрации рассеянных элементов в горных породах всегда малы, их извлечение требует больших затрат. Поэтому, например, галлий дороже, чем гораздо менее распространенное в природе, но образующее собственные минералы серебро.

Содержание химических элементов в гидросфере определяется растворимостью их соединений. Поэтому в морской воде много хорошо растворимых солей натрия и магния и сравнительно мало плохо растворимых силикатов и алюмосиликатов. В составе атмосферы преобладают элементы, образующие газообразные вещества, как простые (N_2 , O_2 , O_3 , Ar), так и сложные (CO_2 , CO , SO_2 , N_2O , CH_4).

Большую часть массы живых организмов составляют элементы-*органогены* (C, H, N, O, P, S), входящие в состав различных органических молекул. Организм человека на 97 % состоит именно из них. Помимо органогенов *жизненно необходимыми* для человека являются неметаллы хлор и иод, а также десять металлов, которые несколько высокопарно называют *металлами жизни*: Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo. Натрий, калий, магний и кальций присутствуют в человеческом организме в значительных количествах, на долю шести последних элементов приходится менее 0,015 % массы тела человека. Элементы, дефицит которых приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности организмов, называют *биогенными*; к ним относят: As, B, Ba, Br, Cr, F, Li, Ni, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V. Наконец, в живых организмах постоянно присутствуют многочисленные так называемые *примесные элементы*. Однако нельзя исключить, что по мере дальнейших исследований некоторые из них перейдут в разряд биогенных, так как будут установлены их биологические функции.

12.2. Радиоактивные элементы и радиоактивные ряды

В литосфере, гидросфере и атмосфере присутствуют различные радиоактивные элементы, а также радиоактивные изотопы устойчивых элементов. Для оценки скорости их радиоактивного распада используют величину, называемую *периодом полураспада* ($t_{1/2}$); это — время, за которое в образце радиоактивного изотопа распадается половина атомных ядер. Соответственно, за время $2t_{1/2}$ распадется $3/4$ ядер, за $3t_{1/2}$ — $7/8$ и т. д. Периоды полураспада некоторых изотопов приведены в табл. 12.2.

Наиболее устойчивые из перечисленных в табл. 12.2 изотопов (^{232}Th , ^{238}U), период полураспада которых сопоставим с временем существования Земли, находились в составе земной коры с самого момента ее возникновения. Однако изотопы с малыми периодами полураспада за прошедший срок должны

Таблица 12.2. Периоды полураспада некоторых радиоактивных изотопов

Элемент	Изотоп	$t_{1/2}$	Элемент	Изотоп	$t_{1/2}$
Торий	^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	Полоний	^{209}Po	102 года
Уран	^{238}U ^{235}U	$4,5 \cdot 10^9$ лет $7,0 \cdot 10^8$ лет	Актиний	^{227}Ac	22 года
Радий	^{226}Ra	1 600 лет	Радон	^{222}Rn	3,8 сут

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

13.1. Классификация химических элементов

В настоящее время известно 118 химических элементов. Понятно, что изучение их свойств связано с запоминанием большого объема фактической информации. Облегчает эту задачу то, что в Периодической системе элементы систематизированы по группам, в которых физические и химические свойства соответствующих им простых веществ и соединений изменяются согласно определенным закономерностям. В длиннопериодном варианте Периодической системы, которым мы будем пользоваться, таких групп 18.

Сходство химических свойств элементов, входящих в одну группу, связано с тем, что их атомы имеют однотипную электронную структуру. Различие в свойствах внутри группы обусловлено изменением размеров атомов, энергий ионизации, сродства к электрону, электроотрицательностей и некоторых других характеристик. Общим для всех групп Периодической системы является резкое отличие свойств первых элементов от свойств их более тяжелых аналогов. Поэтому в некоторых главах химия элемента, открывающего группу, будет рассмотрена отдельно. В самостоятельные подразделы выделены также элементы, имеющие широкое распространение и большое практическое значение, например, сера в 16-й группе, фосфор в 15-й и кремний в 14-й группе. Более того, из-за исключительно сильного отличия первого *s*-элемента — водорода от остальных элементов 1-й группы, его свойства представлены в самостоятельной главе. Отдельная глава посвящена и химии кислорода. Это связано с тем, что описание химических свойств любого элемента включает характеристику его кислородных соединений, а важнейшее соединение кислорода — вода является основой жизни на Земле.

Все элементы Периодической системы делят на металлы и неметаллы. *Металлами* называют элементы, которые образуют простые вещества, обладающие характерным блеском, электропроводностью, повышенной пластичностью и являющиеся по своему химическому поведению восстановителями. В соединениях металлы, как правило, проявляют низкие положительные степени окисления. Их оксиды и гидроксиды обычно имеют основные свойства. Элемент считается тем более типичным металлом, чем более сильным восстановителем является образуемое им простое вещество и чем более сильное основание его гидроксид.

Свойства типичных элементов-*неметаллов* противоположны свойствам элементов-металлов. Простые вещества, образуемые неметаллами, по физическим свойствам являются диэлектриками или полупроводниками, по химическому поведению — преимущественно окислителями. Оксиды и гидроксиды неметаллов в различных степенях окисления проявляют кислотные свойства. Неметаллические свойства тем более присущи элементу, чем более

сильным окислителем является образуемое им простое вещество и чем в большей степени выражены кислотные свойства его гидроксидных производных.

При движении по периодам Периодической системы слева направо происходит постепенная смена металлических свойств элементов на неметаллические (см. длиннопериодную и короткопериодную формы Периодической системы на форзацах учебника). Во втором периоде граница проходит между бериллием и бором, в третьем — между алюминием и кремнием. По всей видимости, сходство химических свойств бериллия и алюминия, а также бора и кремния как раз и связано с тем, что первые два элемента являются последними металлами в своих периодах, а бор и кремний — первыми неметаллами. Граница между металлами и неметаллами в четвертом периоде не столь отчетлива. Элемент германий иногда относят к металлам, иногда — к неметаллам. Однако, учитывая близость физических и химических свойств германия и кремния, более целесообразным представляется считать германий первым неметаллом в четвертом периоде. В пятом периоде последним металлом является олово или, возможно, сурьма. Наконец, в шестом периоде граница смены металлических свойств на неметаллические проходит между полонием и астатом. Об элементах седьмого периода в настоящее время трудно сказать что-либо определенное; возможно, единственным неметаллом в нем будет представитель 18-й группы.

Элементы Периодической системы подразделяют также на переходные и непереходные. К *непереходным элементам* относят s - и p -элементы, составляющие 1, 2 и 13—18-ю группы, к переходным — d -элементы 3—12-й групп.

Прежде чем перейти к изложению химии элементов различных групп, рассмотрим основные закономерности, в соответствии с которыми изменяются свойства элементов в s -, p - и d -блоках Периодической системы, и дадим общую характеристику элементов f -блока.

13.2. Изменение свойств в группах непереходных элементов

Выделяют два блока непереходных элементов — s -элементы и p -элементы. Валентными у них являются электроны на внешних подуровнях с главным квантовым числом n , равным номеру периода.

В блок *s -элементов* входят металлы 1-й и 2-й групп. Сюда же относят водород и гелий, однако между ними и остальными s -элементами весьма мало общего.

При движении сверху вниз по 1-й и 2-й группам радиусы атомов последовательно возрастают, а энергии ионизации уменьшаются. Поэтому большинство физических и химических свойств s -элементов изменяются монотонно. Энергии ионизации атомов s -элементов сравнительно невелики (см. табл. 8.7, 19.1, 20.1). Атомы s -элементов легко отдают свои электроны и образуют соединения с ионным типом связи. Исключение составляет бериллий, который прочно удерживает электроны и практически не образует ионных соединений. Металлические свойства простых веществ, образуемых s -элементами,

хорошо описываются моделью свободных электронов (см. подразд. 9.15). Прочность связи в их кристаллах при движении по группе сверху вниз ослабевает, вследствие чего химическая активность металлов (понимаемая как скорость протекания термодинамически разрешенных реакций) в той же последовательности возрастает.

Оксиды *s*-элементов (за исключением H_2O и BeO) имеют основной характер и взаимодействуют с водой с образованием оснований. Сила этих оснований растет в группах сверху вниз, хотя различить по этому признаку гидроксиды щелочных металлов можно только в неводных растворителях (аммиаке, спиртах и т. п.).

Среди элементов 2-й группы сильные основания образуют кальций, стронций, барий и радий. Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства. От лития к цезию и от бериллия к радью растворимость и термическая устойчивость гидроксидов возрастают.

Металлы 1-й и 2-й групп образуют большое число солей. Соли щелочных металлов, как правило, хорошо растворимы в воде. Среди солей металлов 2 группы довольно много малорастворимых.

В группах с 13-й по 18-ю¹ в атомах элементов происходит заполнение электронами *p*-орбиталей, поэтому эти элементы относят к блоку *p*-элементов. Соответствующие им простые вещества по свойствам достаточно разнообразны — от металлов 13-й группы до типичных неметаллов галогенов 17-й группы и благородных газов 18-й группы. Тем не менее изменение свойств химических элементов во всех группах подчиняется одним и тем же закономерностям.

1. Размеры атомов *p*-элементов почти всегда возрастают при движении по группе сверху вниз. Энергия ионизации существенно падает при переходе от 2*p*- к 3*p*-элементу, после чего дальнейшее уменьшение этой величины происходит медленнее. Таким же образом изменяются и значения электроотрицательности. Вследствие этого строение и свойства соединений элементов второго периода резко отличаются от аналогичных соединений остальных членов группы.

Соответственно, наиболее типичными для группы в целом являются свойства производных элементов третьего периода, к которым близки свойства соединений элементов четвертого периода.

Рассмотрим в качестве примера кислоты, образуемые элементами 15-й группы в высшей степени окисления +5. Элементу второго периода — азоту соответствует сильная кислота — азотная HNO_3 , тогда как другие представители группы (фосфор, мышьяк) молекул состава HEO_3 не образуют². Фосфорная H_3PO_4 и мышьяковая H_3AsO_4 кислоты имеют одинаковый состав, близкие константы диссоциации (см. гл. 18) и ряд других сходных свойств, в частности обе кислоты хорошо растворимы в воде. Наконец, сурьмяная кислота очень слабая, имеет переменный состав (легко теряет воду) и практически не растворима в воде.

¹ Исключение составляет первый элемент 18-й группы — гелий, являющийся не *p*-, а *s*-элементом. Однако поскольку его валентный уровень полностью занят электронами, гелий относят к благородным газам.

² Метафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$ и аналогичные соединения мышьяка имеют полимерную структуру и не дают ионов EO_3^- .

2. В отличие от *s*-элементов, которые во всех соединениях проявляют единственную степень окисления, равную номеру группы, *p*-элементы демонстрируют значительно большее разнообразие. Их высшая степень окисления определяется полным числом валентных электронов¹. Кроме того, большинство *p*-элементов проявляет и более низкие положительные степени окисления. Например, для элементов 17-й группы (за исключением фтора) характерны степени окисления +7, +5, +3 и +1, а для элементов 16-й группы +6, +4 и +2. Кроме того, все элементы *p*-блока, за исключением металлов 13-й группы, в соединениях с водородом и достаточно активными металлами имеют отрицательную степень окисления, равную числу электронных вакансий на *p*-орбиталях, т.е. ($n - 18$), где n — номер группы: -1 у галогенов, -2 у кислорода и серы, -3 у азота и фосфора и т.д.

3. Устойчивость высшей степени окисления сверху вниз по группам падает, причем наиболее существенно — при переходе от элементов пятого периода к элементам шестого периода. Например, соединения олова(IV) и сурьмы(V) проявляют умеренные окислительные свойства, тогда как соединения свинца(IV) и висмута(V) — очень сильные окислители. Снижение устойчивости высшей степени окисления объясняют тем, что с ростом атомного номера ослабевает способность внешних *s*-электронов участвовать в образовании химических связей.

4. Прочность химической связи в соединениях *p*-элементов с водородом при движении по группе сверху вниз закономерно снижается, что проявляется в последовательном понижении термической устойчивости этих соединений. По той же причине у водородных производных элементов 17-й и 16-й групп кислотные свойства при движении по группе сверху вниз усиливаются, а у водородных соединений элементов 15-й группы основные свойства, связанные с присоединением дополнительного иона H^+ , ослабевают. Причиной снижения прочности связи Э—Н является несоответствие по размеру компактных атомных орбиталей водорода и «размытых» в пространстве валентных орбиталей атома с большим порядковым номером.

5. У оксидов и гидроксидов *p*-элементов во всех положительных степенях окисления, за исключением наиболее высокой, кислотные свойства при движении сверху вниз по группе ослабевают, а основные усиливаются. Типичным примером можно считать переход от кислотных оксидов N_2O_3 и P_2O_3 к основному Bi_2O_3 у элементов 15-й группы в степени окисления +3.

Даже в 17-й группе, в которой практически все гидроксопроизводные являются кислотами, гидроксид иода HIO (так называемая иодноватистая кислота) амфотерен с некоторым преобладанием основных свойств.

С учетом одновременного изменения в той же последовательности физических свойств простых веществ — от диэлектриков с молекулярным (O_2 , N_2 , S_8) или атомным (алмаз) строением к полупроводникам (Se , Te , Si , Ge) и далее к металлам (Po , Bi , Sn , Pb) — эту закономерность называют усилением металлических свойств при движении по группам *p*-элементов.

¹ Исключением из этого правила являются кислород, фтор и благородные газы от гелия до криптона.

13.3. Изменение свойств *d*-элементов

По физическим свойствам простые вещества, образованные всеми *d*-элементами, являются металлами. Поскольку в связывании у них участвуют и *ns*-, и $(n-1)d$ -электроны, межатомное взаимодействие в переходных металлах сильнее, чем в непереходных. Поэтому их механическая прочность и температура плавления¹, как правило, выше, чем *s*- и *p*-металлов, а химическая активность, напротив, ниже.

Максимально достижимая степень окисления для *d*-элементов 3—8-й групп равна полному числу их *s*- и *d*-электронов, т.е. номеру группы. Свойства соответствующих оксидов и гидроксидов, а также некоторых других соединений 3*d*-элементов этих групп довольно сильно напоминают свойства оксидов и гидроксидов *p*-элементов с тем же полным числом валентных электронов. В качестве примера отметим сходство оксидов CrO_3 и SO_3 — оба являются ангидридами сильных кислот и проявляют большую окислительную способность. Аналогично, хлориды TiCl_4 и SiCl_4 похожи друг на друга по физическим и некоторым химическим свойствам.

Далее в группах с 9-й по 12-ю максимально возможная степень окисления уменьшается и достигает +2 для элементов 12-й группы. При этом химических аналогов среди *s*- и *p*-элементов металлы этих групп не имеют.

Изменение размеров и энергии ионизации атомов в группах *d*-элементов обсуждалось выше (см. подразд. 8.6). Значения электроотрицательностей всех переходных металлов довольно близки между собой, поэтому данная характеристика для объяснения их свойств не представляет особого интереса.

При движении по группам кислотные свойства оксидов и гидроксидов переходных металлов в степени окисления, равной номеру группы, закономерно ослабевают, а основные — усиливаются. Относительная устойчивость высшей степени окисления для 4*d*- и 5*d*-металлов значительно выше, чем для 3*d*-металла той же группы.

Известные соединения *d*-металлов с водородом являются металлоподобными, а для элементов 6—9-й групп их при обычных условиях вообще не удается получить.

Во всех степенях окисления, кроме самой высокой, соединения 3*d*-металлов значительно отличаются по строению и свойствам от соединений 4*d*- и 5*d*-металлов, даже если их стехиометрический состав формально одинаков. Например хлорид хрома(II) CrCl_2 — типичная соль, состоящая из ионов Cr^{2+} и Cl^- , в то время как хлориды MoCl_2 и WCl_2 содержат связи металл — металл. Вообще соединения 4*d*- и 5*d*-металлов при растворении в воде очень редко образуют «простые» катионы, т.е. катионные аквакомплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, в то время как для 3*d*-металлов реакции с участием таких катионов составляют основу их химии.

Особенно значительное различие свойств между 3*d*-металлами, с одной стороны, и 4*d*- и 5*d*-металлами — с другой, наблюдается в 8—10-й группах. Поэтому в них обычно выделяют *триаду железа* (Fe, Co, Ni) и *платиновые металлы*, или *платиноиды* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

¹ Наиболее высокие температуры плавления имеют 5*d*-металлы: вольфрам (3 370 °C) и рений (3 180 °C).

13.4. Изменение свойств *f*-элементов

Среди элементов *f*-блока выделяют два семейства — лантаноидов и актиноидов. По химическим свойствам они очень сильно отличаются друг от друга.

У лантана и лантаноидов, находящихся в шестом периоде между барием и гафнием, *4f*-орбитали¹ в большинстве случаев не участвуют в образовании химической связи. Валентными являются два *6s*-электрона и либо *5d*-электроны, либо один из имеющихся *4f*-электронов. Поэтому основной, а в большинстве случаев и единственной проявляемой ими степенью окисления является +3. Лантаноиды ведут себя как довольно активные металлы, близкие по свойствам к иттрию и в меньшей степени к скандию. Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды обычно называют *редкоземельными металлами*.

В отличие от лантаноидов у элементов семейства *актиноидов* *5f*-электроны наряду с *7s*- и *6d*-электронами являются валентными. Из-за этого их свойства намного сложнее и разнообразнее, чем у лантаноидов. В частности, максимально возможная степень окисления актиноидов вплоть до нептуния равна полному числу их *5f*-, *6d*- и *7s*-электронов, а химические свойства тория, протактиния и урана в высших степенях окисления напоминают свойства переходных металлов 4—6-й групп, а не их электронных аналогов из числа лантаноидов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите физические и химические свойства железа, подтверждающие металлические свойства этого элемента.
2. Перечислите физические и химические свойства азота, подтверждающие неметаллический характер этого элемента.
3. Существуют ли *s*-элементы, обладающие неметаллическими свойствами?
4. Среди *p*-элементов четвертого периода укажите металлы и неметаллы.
5. Почему можно говорить об усилении основных свойств гидроксидов в ряду от LiOH до CsOH, хотя уже гидроксид лития в водном растворе ведет себя как сильный электролит, т. е. его степень диссоциации равна 100 %?
6. У какого из водородных соединений элементов 15-й группы — аммиака NH₃ или арсина AsH₃ сильнее выражены основные свойства?
7. Какая кислота сильнее: хромовая H₂CrO₄ или молибденовая H₂MoO₄?
8. Какое основание сильнее: гидроксид титана(IV) Ti(OH)₄ или гидроксид циркония(IV) Zr(OH)₄?
9. Объясните, почему в Периодической таблице элементов многие годы (до конца 1960-х гг.) элемент уран ⁹²U помещали в VI группу (речь идет о короткопериодной форме таблицы).

¹ Строение атомов лантаноидов рассмотрено в подразд. 8.5.

14.1. Общая характеристика

Водород занимает особое положение в Периодической системе элементов; его атомный номер — 1; заряд ядра атома +1; электронная конфигурация атома $1s^1$. Поэтому водород принято относить к 1-й группе. Однако в соответствии с электронной конфигурацией атом водорода может не только отдавать, но и присоединять один электрон. Таким образом, формально водород можно отнести не только к 1-й группе, но и к 17-й группе — группе галогенов, которым до полного завершения валентного уровня также не хватает одного электрона. Можно увидеть аналогию водорода и с элементами 14-й группы: валентный уровень атома водорода тоже занят наполовину. С учетом такого особого положения водороду в учебнике посвящена отдельная глава.

Помимо изотопа водорода ${}^1_1\text{H}$ (*протий*), ядро атома которого представляет собой элементарную частицу — протон, известно еще несколько изотопов водорода: *дейтерий* ${}^2_1\text{H}$ (D) с одним протоном и одним нейтроном в ядре и тритий ${}^3_1\text{H}$ (T), ядро которого содержит протон и два нейтрона, а также очень неустойчивые сверхтяжелые изотопы ${}^4_1\text{H}$ и ${}^5_1\text{H}$. В природной смеси изотопов протий составляет 99,984 мас. %, дейтерий — 0,016 мас. %. Тритий радиоактивен с периодом полураспада около 12 лет. Время жизни атомов остальных изотопов составляет доли секунды. Атомы дейтерия вдвое, а трития втрое тяжелее атомов протия, поэтому физические свойства соответствующих им простых веществ заметно различаются. Например, обычный водород H_2 сжижается при температуре 20,6 К, дейтерий D_2 — при 23,5 К, тритий T_2 — при 25 К. Некоторое различие наблюдается и в их химических свойствах.

На Земле водород присутствует исключительно в связанном состоянии: в виде воды, природных газов и нефти, каменного и бурого угля, глины и минералов, а также входит в состав тканей растений и животных. В виде простого вещества водород встречается в природе крайне редко. Небольшое количество молекулярного водорода содержится в вулканических газах, а также образуется при разложении органических останков.

Сходство физических и химических свойств водорода и других элементов 1-й группы невелико. В химическом отношении с элементами 1-й группы водород роднит существование большого числа соединений, содержащих атом водорода в степени окисления +1, а также его восстановительные свойства. В то же время энергия ионизации атома водорода (13,6 эВ) намного больше, чем атома любого щелочного металла (4—5 эВ), поэтому образование несвязанного иона H^+ в реальных химических процессах невозможно. Собственно говоря, такой ион представлял бы собой элементарную частицу — протон¹.

¹ В химических реальных условиях протон всегда связан с другими атомами или молекулами.

Сходство с элементами 17-й группы проявляется в образовании ионных гидридов, содержащих водород в степени окисления -1 , а также в молекулярном строении простого вещества H_2 . Впрочем, сродство к электрону атома водорода ($0,75$ эВ) намного меньше, чем атомов галогенов ($3,6 - 2,8$ эВ), поэтому ионные соединения водорода в состоянии окисления -1 весьма малочисленны.

С химическими элементами 14-й группы, в первую очередь с углеродом, водород сближает склонность к образованию прочных ковалентных связей со многими элементами. По значению электроотрицательности водород попадает примерно в середину общего ряда элементов, поэтому связи в его соединениях, как и в соединениях углерода, сравнительно мало полярные. Однако из-за различия валентностей водорода и углерода состав, а следовательно, и свойства их соединений с одними и теми же элементами различаются.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что настоящих аналогов в Периодической системе у водорода нет, и связано это с особым строением атома данного элемента.

14.2. Физические и химические свойства простого вещества

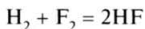
Молекула водорода, содержащая два протона и два электрона, служит «испытательным полигоном» для всех теорий химической связи. В рамках метода электронных пар связь в молекуле H_2 возникает за счет обобществления электронов с образованием единственной связывающей пары. Метод молекулярных орбиталей описывает молекулу H_2 энергетической диаграммой с двумя электронами на связывающей молекулярной орбитали и вакантной разрыхляющей орбиталью (см. рис. 9.11).

В обычных условиях водород представляет собой газ, не имеющий ни цвета, ни запаха. Водород в 14,4 раза легче воздуха, т.е. 1 л водорода при нормальных условиях имеет массу менее 0,1 г. Среди всех газов водород обладает максимальной теплопроводностью. Поскольку в молекуле водорода всего два электрона, ван-дер-ваальсовы взаимодействия между его молекулами чрезвычайно слабы. При атмосферном давлении водород сжижается при очень низкой температуре $-252,8^\circ\text{C}$ ($20,4\text{ K}$), а затвердевает лишь ненамного выше абсолютного нуля (14 K). В обычных условиях водород, состоящий из небольших, почти не взаимодействующих друг с другом молекул, ведет себя практически как идеальный газ (см. табл. 10.1).

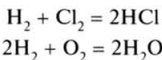
Водород почти не растворяется ни в каких жидких растворителях. При нормальных условиях его растворимость в воде равна $0,0009$ моль/л, а в органических растворителях еще меньше. Однако водород хорошо растворим в некоторых твердых металлах, в частности в никеле, платине и особенно палладии. Так, один объем палладия в обычных условиях растворяет до 900 объемов водорода.

Предполагается, что при очень высоких давлениях водород должен превращаться из вещества молекулярного строения в металл. Однако подтвердить это предположение экспериментально до сих пор не удалось.

При обычных условиях из-за большой прочности молекулы H_2 водород относительно инертен. Из всех простых веществ только фтор реагирует с водородом при любой температуре, даже очень низкой (до -200°C):

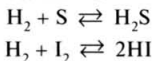


Если газообразный водород смешать с хлором или кислородом, ничего не произойдет, однако при поджигании реакции идут со взрывом:

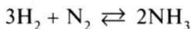


Смеси водорода с хлором взрываются не только при поджигании, но и при освещении.

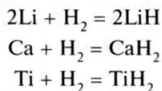
Реакции с менее активными неметаллами, например с серой и иодом, идут лишь при нагревании и оказываются обратимыми:



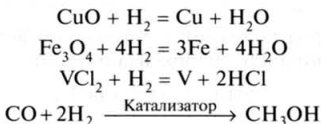
Наконец, для взаимодействия водорода с азотом требуется не только нагревание до 400°C (и более), но и наличие катализатора, например из железа, осмия или платины:



Многие металлы соединяются с водородом при повышенных температурах, образуя гидриды:



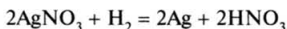
При взаимодействии со сложными веществами водород проявляет восстановительные свойства, например:



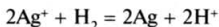
Эти и подобные реакции применяют на практике для получения металлов и органических соединений.

На скорость большинства реакций с участием молекулярного водорода сильно влияет присутствие катализатора. Чаше всего в качестве катализатора используют металлы, хорошо растворяющие водород: платину, палладий или никель. Например, струя водорода, направленная на воздухе на порошок платины, загорается без поджигания. В начале XIX в. это предлагали использовать как способ добывания огня («огниво Деберейнера») вместо тогда еще не изобретенных спичек.

В водном растворе водород может реагировать с солями металлов, которые в ряду стандартных электродных потенциалов стоят после него, например:



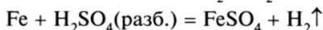
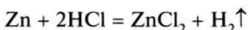
Записанная в ионном виде, эта реакция похожа на реакции вытеснения менее активных металлов более активными:



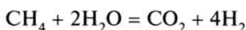
Повышение давления в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие таких реакций вправо. При достаточно высоком давлении (350 атм) и температуре около 330 °С водород вытесняет из растворов солей даже цинк.

14.3. Получение водорода

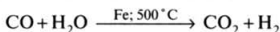
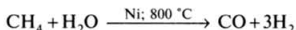
В лаборатории водород получают реакцией умеренно активных металлов (чаще всего цинка, иногда железа) с соляной кислотой или разбавленной серной кислотой:



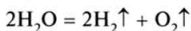
Основным способом получения водорода в промышленности является конверсия (от лат. *conversion* — превращение) природного газа (метана) парами воды:



Реакция идет в две стадии, обе — при участии катализатора. Водяной пар сначала взаимодействует с метаном, затем — с оксидом углерода(II), являющимся продуктом первой реакции:



Более чистый водород получают электролизом воды¹ (точнее — водных растворов серной кислоты или гидроксида натрия):



14.4. Соединения водорода

Строение и свойства бинарных соединений с водородом (*гидридов*²) — это одна из ключевых характеристик многих элементов Периодической системы. Поэтому подробно они будут описаны в главах, посвященных этим элемен-

¹ Процесс электролиза подробно описан в подразд. 7.7.

² Согласно номенклатурным правилам *гидридами* следует называть только соединения, в которых водород проявляет степень окисления -1, т. е. соединения, в которых водород связан с менее электроотрицательным элементом. Однако на практике этот термин применяют ко всем без исключения бинарным соединениям водорода.

там. Здесь будет дана только классификация гидридов по типу химической связи и особенностям физических и химических свойств.

Молекулярные гидриды. Водород образует с элементами-неметаллами 13—17-й групп молекулярные гидриды с ковалентным типом связи. В простейших случаях их молекулы имеют состав ЭН_m , где m — валентность неметалла Э. Существуют соединения и более сложного состава, например H_2O_2 , H_2S_n ($n = 2-8$), N_2H_4 , $\text{Э}_n\text{H}_{2n+2}$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}; n = 2-9$). Особенно разнообразны и сложны по составу водородные соединения бора и углерода. Однако все эти вещества сохраняют молекулярное строение и по свойствам близки к простейшим гидридам.

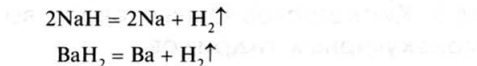
Большинство простейших молекулярных гидридов при комнатной температуре являются газами. Это объясняется тем, что между ковалентными молекулами гидридов действуют только слабые силы Ван-дер-Ваальса. Водородные соединения элементов второго периода (NH_3 , H_2O , HF) заметно отличаются по свойствам от других ковалентных соединений водорода с неметаллами. Водородные связи между молекулами определяют аномально высокие температуры плавления и кипения этих соединений (см. подразд. 10.2). В частности, при стандартных условиях H_2O — жидкость.

Прочность связей Э—Н в молекулах ковалентных гидридов зависит от размера атома элемента Э, с которым связан водород, и от его электроотрицательности. Размер атома Э в группе сверху вниз возрастает, а электроотрицательность убывает, поэтому прочность связи Э—Н и термическая устойчивость молекул гидридов падают. В периоде прочность связи Э—Н возрастает с ростом порядкового номера элемента благодаря уменьшению размера атома элемента и увеличению его электроотрицательности.

Если два элемента из разных периодов имеют одинаковые значения электроотрицательности, как, например, углерод и сера, то более крупный из них — сера образует менее прочные соединения с водородом, т.е. связь С—Н в молекуле метана CH_4 прочнее, чем связь S—H в молекуле сероводорода H_2S .

Солеобразные (ионные) гидриды. Наиболее активные металлы — щелочные и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba, Ra) образуют солеобразные гидриды. Связь в этих веществах по типу близка к ионной и степень окисления водорода равна -1 .

Эти гидриды представляют собой белые кристаллические вещества, похожие по физическим свойствам на соли. При нагревании все они, кроме гидридов LiH и CaH_2 , еще до плавления разлагаются на металл и водород:



В твердом состоянии солеобразные гидриды тока не проводят, но расплавы гидридов LiH и CaH_2 обладают электропроводностью, связанной с движением ионов.

Преимущественно ионный характер связи в солеобразных гидридах подтверждается тем, что при электролизе их расплавов на аноде выделяется водород в результате реакции $2\text{H}^- - 2e^- = \text{H}_2 \uparrow$.

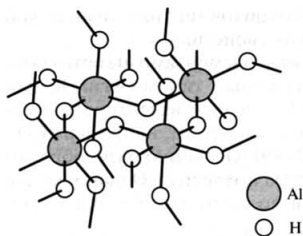
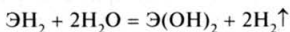
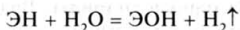
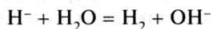


Рис. 14.1. Фрагмент структуры гидрида алюминия $(\text{AlH}_3)_n$

Солеобразные гидриды бурно реагируют с водой с выделением водорода:



По существу эти реакции представляют собой взаимодействие иона H^- с водой:



Солеобразные гидриды являются чрезвычайно сильными восстановителями.

Промежуточные гидриды. Выделяют класс гидридов, которые по свойствам занимают промежуточное положение между молекулярными и солеобразными гидридами. Это — водородные соединения бериллия BeH_2 , магния MgH_2 , а также металлов 13-й группы: алюминия AlH_3 , галлия GaH_3 и индия InH_3 . Связь в этих соединениях является ковалентной, однако в отличие от молекулярных гидридов все они — полимерные кристаллические вещества с мостиковыми многоцентровыми связями. В качестве примера на рис. 14.1 показан фрагмент структуры гидрида алюминия AlH_3 , представляющего собой полимер состава $(\text{AlH}_3)_n$. Атомы алюминия находятся в центрах октаэдров, в вершинах которых размещаются атомы водорода.

Практически для всех элементов, образующих гидриды этого класса, известны комплексные анионы, в которых лигандами являются ионы H^- , например $[\text{BeH}_4]^{2-}$ или $[\text{AlH}_4]^-$.

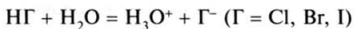
Металлоподобные гидриды. Это — гидриды преимущественно с металлическим типом связи; их образуют переходные d - и f -металлы. Металлоподобные гидриды можно рассматривать как концентрированные твердые растворы внедрения, в которых металл сохраняет свою структуру, а атомы водорода заполняют имеющиеся пустоты. Поскольку заполнение пустот может происходить полностью или частично, металлоподобные гидриды существуют в широкой области составов. Металлоподобные гидриды представляют собой твердые хрупкие вещества. Прямым синтезом можно получить гидриды, реакции образования которых сопровождаются выделением большого количества теплоты, например гидриды Sc, Y, La, Ti, Zr, V, Pd.

14.5. Кислотно-основные свойства молекулярных гидридов

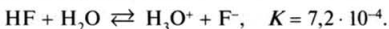
Ковалентные гидриды молекулярного строения при взаимодействии с водой могут проявлять свойства кислот или оснований. Напомним, что кислоты — это соединения, которые отдают свои протоны молекулам воды, а основания, напротив, принимают протоны от молекул воды. В первом случае в растворе увеличивается концентрация ионов гидроксония H_3O^+ , т.е. создается кислая среда, а во втором — возникают ионы OH^- , и среда раствора оказывается щелочной.

Электронное и геометрическое строение иона H_3O^+ близко к строению изоэлектронной ему молекулы аммиака NH_3 с той разницей, что из-за большей полярности связей атомы водорода в ионе гидроксония отталкиваются друг от друга сильнее, чем в молекуле аммиака. Поэтому пирамида, образуемая атомами в катионе гидроксония, более плоская (угол $\text{HON} \sim 115^\circ$), чем в молекуле аммиака (угол $\text{HNN} 107^\circ$).

Водородные соединения элементов 17-й группы являются кислотами. За исключением фтороводорода, все они — сильные кислоты, т.е. при растворении в воде необратимо передают ей свои протоны:



В молекуле фтороводорода связь $\text{H}-\text{F}$ имеет более высокую прочность, чем в молекулах других галогеноводородов, поэтому реакция перехода протона от молекулы HF к молекуле H_2O обратима:



Прочность связи $\text{H}-\Gamma$ при движении сверху вниз по группе быстро падает, поэтому склонность к отдаче протона в ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ растет. В водной среде этот эффект незаметен, поскольку уже хлороводород реагирует с водой необратимо, но при использовании в качестве растворителя вместо воды безводной уксусной кислоты различие кислотных свойств HCl , HBr и HI можно обнаружить экспериментально (см. подразд. 6.2).

Кислотные свойства водородных соединений элементов 16-й группы (серы, селена и теллура) также усиливаются от H_2S к H_2Te . Однако все они являются гораздо более слабыми кислотами, чем галогеноводородные.

Водородные соединения 15-й группы кислотных свойств не проявляют. При растворении в воде аммиака перенос протонов происходит не к воде, а от нее:



т.е. аммиак представляет собой основание. Однако общая закономерность ослабления связывания протонов при движении сверху вниз по группе сохраняется. При этом вместо усиления склонности к отдаче протона наблюдается ослабление стремления к его присоединению. Фосфин PH_3 сохраняет очень слабые основные свойства, реагируя в безводных средах¹ с такими сильными кислотами, как иодоводородная и хлорная, а соединения остальных элементов 15-й группы в кислотно-основном отношении инертны.

Водородные соединения элементов 14-й группы не могут ни отдавать протоны из-за большой прочности связи $\text{Э}-\text{H}$ и низкой ее полярности, ни принимать протоны из-за отсутствия у атома Э неподеленных электронных пар.

14.6. Применение и биологическая роль

Применение. Значительную часть водорода, получаемого в промышленности, используют для связывания азота, т.е. для синтеза аммиака. Кроме

¹ При контакте с водой соли фосфония полностью гидролизуются.

того, водород применяют при производстве некоторых металлов (вольфрам, рений), для получения хлороводорода, метилового спирта и других органических соединений; используют при гидрировании растительных жиров в целях получения маргарина. Однако больше всего водорода потребляет нефтяная промышленность, где его используют для удаления из нефти соединений серы.

Температура пламени, образующегося при горении водорода в атмосфере чистого кислорода, достигает 2900°C . Поэтому водородно-кислородные горелки используют при сварке и резке тугоплавких металлов и кварца. Практическое значение имеет также использование водорода в качестве ракетного топлива.

Изотопы водорода — дейтерий и тритий применяют в атомной энергетике и в научных исследованиях в качестве меченых атомов.

Как известно, теплота сгорания водорода на единицу массы в 3—4 раза больше, чем угля и углеводородов. В связи с этим предпринимают попытки использовать водород в качестве топлива вместо бензина и природного газа. Считают, что такое топливо будет экологически безопасным, так как единственный продукт его сгорания — вода. К сожалению, на самом деле все не так просто. Прежде всего необходимо найти достаточно эффективный и дешевый источник водорода: все известные сегодня промышленные способы получения водорода требуют значительных затрат энергии. Другой сложной проблемой является хранение и транспортировка водорода: плотность водорода, даже сжиженного или твердого, в 10—15 раз меньше плотности воды, поэтому объем резервуара для хранения водорода должен быть весьма велик. И, наконец, основным источником экологических проблем являются не столько продукты сгорания обычных топлив, сколько образующиеся при высокой температуре оксиды азота. А поскольку температура пламени водорода выше, чем угля или природного газа, при сжигании водорода этих оксидов образуется еще больше. По этим и некоторым другим причинам «водородная энергетика» пока остается только проектом.

Биологическая роль. Говоря о биологической роли водорода, в первую очередь следует упомянуть, что он входит во все без исключения органические соединения, а также в состав воды, без которой жизнь вряд ли могла бы возникнуть и существовать. Некоторые археобактерии используют водород как источник энергии. И конечно, формирование пространственной структуры белков, а также взаимное «распознавание» азотистых оснований, определяющее функционирование генетического кода, были бы невозможны без образования водородных связей между молекулами или их фрагментами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления возможны для водорода? Какая из них наиболее характерна для этого элемента?
2. Можно ли использовать для получения водорода реакцию соляной кислоты:
а) с натрием; б) магнием; в) алюминием; г) цинком; д) железом; е) медью?
3. Можно ли получить водород электролизом растворов следующих веществ:
а) серная кислота; б) сульфат натрия; в) хлорид натрия; г) хлорид меди(II)?
4. Почему водород помещают в ряд стандартных электродных потенциалов металлов?

5. Приведите примеры соединений водорода, имеющих ионное, молекулярное и металлическое строение.
6. Какие физические и химические свойства характерны для молекулярных гидридов?
7. Могут ли ионы H^+ или H^- выступать в качестве лигандов в комплексных соединениях? В случае положительного ответа приведите примеры; в обратном случае — объясните, почему.
8. Какая кислота сильнее: хлороводородная или бромоводородная? (Учтите, что в водных растворах обе кислоты полностью диссоциируют.)
9. Напишите уравнения реакций иодоводорода HI : а) с аммиаком; б) с фосфином. Что произойдет при растворении продуктов этих реакций в воде?

15.1. Общая характеристика

Кислород входит в 16-ю группу¹ Периодической системы элементов. Атомный номер — 8; заряд ядра атома +8; электронная конфигурация атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$. Для завершения валентного уровня атому кислорода не хватает двух электронов, поэтому для него наиболее характерна степень окисления -2 . В соединениях, где атомы кислорода связаны между собой, степень окисления может быть равна -1 , $-1/2$, $-1/3$. Положительные степени окисления $+2$ и $+1$ кислород проявляет только в соединениях с фтором. Энергия ионизации атома кислорода довольно велика и составляет 13,6 эВ. По электроотрицательности (см. рис. 8.16) кислород уступает только фтору.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. В виде простого вещества он присутствует в атмосфере и растворен в водах Мирового океана. Сама вода — одно из важнейших соединений кислорода. Кроме того, кислород входит в состав минералов, горных пород, почв. Например, силикаты и алюмосиликаты, которые образуют основную массу земной коры, почти на 50 мас. % состоят из кислорода.

15.2. Физические и химические свойства простых веществ

Кислород образует два простых вещества (аллотропные модификации): кислород O_2 и озон O_3 .

Кислород O_2 представляет собой бесцветный газ, конденсирующийся при температуре -183°C в голубую жидкость, затвердевающую при температуре $-218,8^\circ\text{C}$. Молекулы кислорода, образованные двумя одинаковыми атомами, неполярные. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей кислорода показана на рис. 15.1. Кратность связи в молекуле O_2 равна двум, что согласуется с высокой энергией диссоциации молекулы на атомы, равной 494 кДж/моль. На разрыхляющих молекулярных орбиталях находятся два неспаренных электрона, поэтому кислород является довольно сильным парамагнетиком. Это свойство легко наблюдать, так как жидкий кислород притягивается магнитом.

Растворимость в воде кислорода, как и большинства других неполярных веществ, невелика. При температуре 20°C она составляет примерно 0,0013 моль/л (31 мл O_2 в 1 л воды). Тем не менее общее количество кислорода, растворенного в Мировом океане, достигает $1,5 \cdot 10^{12}$ т, и это обеспечивает дыхание почти всех его обитателей. Растворимость кислорода, как и большинства других газов, существенно понижается с ростом температуры.

¹ В короткопериодной форме Периодической системы это — главная подгруппа VI группы (VIA подгруппа).

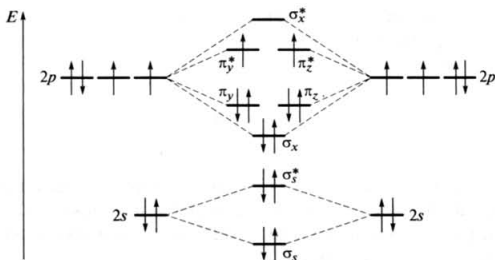
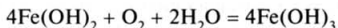
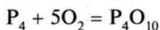
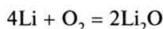
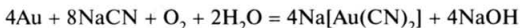


Рис. 15.1. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы O_2

Несмотря на высокую прочность молекулы, кислород является довольно активным веществом. Практически во всех реакциях он проявляет окислительные свойства. При комнатной температуре кислород быстро реагирует с щелочными и щелочноземельными металлами, белым фосфором и множеством других веществ, например с гидроксидом железа(II):

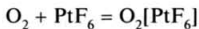
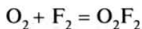


Химическая активность кислорода становится еще выше при нагревании. Из простых веществ он не взаимодействует только с хлором, бромом, иодом, благородными (инертными) газами и таким химически малоактивным металлом, как золото. Хотя в присутствии некоторых комплексообразователей золото тоже окисляется кислородом воздуха, например:



Хорошо известные примеры взаимодействия сложных веществ с кислородом — это сгорание древесины, нефти и природного газа. Человек использует эти реакции как источник энергии.

Восстановительные свойства кислород проявляет только при взаимодействии с очень сильными окислителями, например с фтором F_2 и гексафторидом платины PtF_6 :



В результате реакций образуются диоксидифторид O_2F_2 — ядовитый газ оранжевого цвета и гексафтороплатинат диоксигенила $O_2[PtF_6]$ — твердое вещество красного цвета, которое содержит диоксигенил-катион O_2^+ . Степень окисления кислорода в соединении O_2F_2 равна +1, в $O_2[PtF_6]$ +1/2.

Озон состоит из трехатомных молекул O_3 . Озон представляет собой газ голубоватого цвета, обладающий в отличие от кислорода специфическим запа-

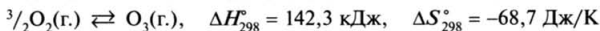
хом. Температура кипения озона -112°C . Угловая форма делает его молекулу полярной (см. подразд. 9.4):



Длина связи в молекуле озона (128 пм) меньше длины одинарной связи $\text{O}-\text{O}$ (149 пм), но больше длины двойной связи в молекуле O_2 (121 пм).

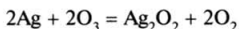
В воде озон растворим несколько лучше, чем кислород. В жидком и твердом состоянии озон взрывоопасен.

Реакция образования озона из кислорода

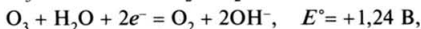
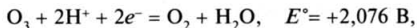


имеет положительную энтальпию и отрицательную энтропию. Поэтому энергия Гиббса образования озона больше нуля при любой температуре. Это означает, что синтез озона не может быть самопроизвольным и обязательно требует затраты внешней работы. Источником этой работы может быть электрический разряд или УФ излучение¹. В частности, под действием жесткого УФ излучения с длиной волны менее 185 нм в верхних слоях атмосферы (на высоте $\sim 20-30$ км) кислород превращается в озон. Ультрафиолетовое излучение с длиной волны 200—300 нм, напротив, вызывает распад озона. Распад озона в атмосфере ускоряется в присутствии оксидов серы и азота, а также соединений галогенов. Поэтому эти вещества представляют опасность для озонового слоя Земли.

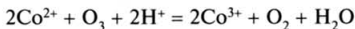
Озон — гораздо более сильный окислитель, чем кислород. Реакции с его участием протекают быстро и не требуют нагревания. В частности, он легко окисляет серебро, вполне устойчивое на воздухе и в атмосфере кислорода, до оксида² Ag_2O_2 :



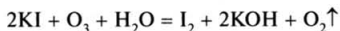
Стандартные электродные потенциалы озона в кислой и щелочной средах имеют большие положительные значения:



поэтому он окисляет даже очень слабые восстановители, например ионы Co^{2+} :



Для обнаружения озона в газовых смесях используют его реакцию с иодид-ионами:



¹ Это объясняет, почему запах озона всегда ощущается вблизи работающих электродвигателей и включенных кварцевых ламп, а также ксероксов и лазерных принтеров.

² Серебро входит в состав оксида Ag_2O_2 в двух степенях окисления: $\text{Ag}^{\text{+1}}\text{Ag}^{\text{+3}}\text{O}_2$.

Проводят эту реакцию обычно с помощью иодкрахмальной бумажки — полоски фильтровальной бумаги, пропитанной растворами иодида калия и крахмала. При наличии в газовой смеси озона выделяется иод, который окрашивает крахмал в синий цвет¹.

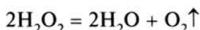
15.3. Получение простых веществ

Основным промышленным способом получения кислорода в настоящее время является разделение жидкого воздуха. Оно основано на том, что температура кипения кислорода выше, чем азота. Хранят кислород под высоким давлением в баллонах из нержавеющей стали.

В лаборатории при необходимости кислород получают термическим разложением перманганата калия KMnO_4 :



Другой способ — каталитическое разложение пероксида водорода:



Для получения озона используют специальные приборы — озонаторы, в которых под действием электрического разряда протекает реакция



Выходящий из озонатора газ содержит смесь кислорода O_2 и озона O_3 , которую далее применяют по назначению или в случае необходимости разделяют подобно тому, как разделяют компоненты жидкого воздуха. Поскольку озон крайне неустойчив, его синтез проводят непосредственно в момент использования.

15.4. Соединения кислорода с водородом

Кислород образует с водородом два соединения — воду H_2O и пероксид водорода H_2O_2 .

Вода — это наиболее важное из всех известных химических соединений. Мировой океан занимает 70,8 % поверхности Земли и содержит примерно $1,35 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ воды, что составляет 97,3 % ее общего количества на планете. Большая часть пресной воды находится в ледниках Гренландии и Антарктиды. Вода, используемая для бытовых нужд и в промышленности, — это природная вода, прошедшая специальную очистку. Собственные свойства воды зависят от степени ее очистки. Например, электропроводность воды заметно изменяется при содержании солей $\sim 10^{-8}$ моль/л. В лабораторных условиях для очистки воды проводят *дистилляцию* — испарение воды с последующей конденсацией полученного пара.

¹ Точно так же определяют присутствие в газовой смеси других сильных окислителей, например хлора.

Молекула воды имеет угловую форму с углом НОН $104,5^\circ$, близким к тетраэдрическому. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы H_2O была рассмотрена в подразд. 9.11 (см. рис. 9.21, б).

В соответствии с методом отталкивания электронных пар (см. подразд. 9.13) четыре области электронной плотности в молекуле H_2O , две из которых соответствуют связям Н—О, а две — неподеленным электронным парам, должны быть направлены к вершинам тетраэдра. Отличие угла НОН от идеального тетраэдрического объясняется тем, что неподеленные пары отталкиваются друг от друга сильнее, чем связывающие.

Важнейшие *физические свойства* воды (агрегатное состояние, цвет, плотность) общеизвестны. Фазовая диаграмма воды рассмотрена в подразд. 4.6 (см. рис. 4.5). Аномалии температуры плавления и температуры кипения воды, которые связаны с образованием межмолекулярных водородных связей, подробно проанализированы в гл. 10.

Температура тройной точки, в которой в равновесии находятся твердая (лед), жидкая и газообразная фазы воды, принята за основу современной шкалы температур — ей приписано фиксированное значение $273,16\text{ K}$.

Среди *химических свойств* воды наиболее важна ее высокая растворяющая способность. Закономерности образования растворов изложены в подразд. 5.3.

Многие соли кристаллизуются из растворов в виде соединений — *кристаллогидратов*, в состав которых входит вода, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

При пропускании через холодную воду некоторых газов, например хлора и оксида серы(IV), в осадок выделяются соединения, похожие на кристаллогидраты. В структуре этих соединений молекулы газа находятся в пустотах решетки, образованной молекулами воды, и связаны с последними только ван-дер-ваальсовыми силами. Подобные соединения называют *гидратами* газов, или *клатратами*.

В настоящее время в морях обнаружены значительные запасы гидрата метана примерного состава $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Предполагается, что в будущем они будут использованы для промышленной добычи метана, поскольку запасы последнего в виде гидратов, по-видимому, превышают запасы обычного природного газа.

Диссоциация воды на ионы и ее участие в многочисленных взаимодействиях кислотно-основного типа обсуждались в подразд. 6.2 — 6.4. Что касается окислительно-восстановительных свойств воды, то из стандартных электродных потенциалов полуреакций



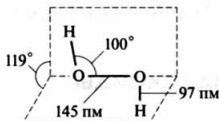
следует, что окислители, потенциал которых превышает $1,23\text{ В}$, должны окислять воду с выделением кислорода, а восстановители с потенциалом ниже $-0,83\text{ В}$ должны восстанавливать воду до водорода. Однако на практике все

сложнее. Сульфит-ионы не восстанавливают воду, а дихромат- и перманганат-ионы ее не окисляют, хотя

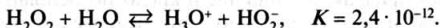
$$E^{\circ}_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = -0,93 \text{ В}, E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}, E^{\circ}_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}.$$

Быстро окисляют воду только фтор ($E^{\circ}_{\text{F}_2/\text{F}^-} = +2,87 \text{ В}$), ионы Co^{3+} ($E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,84 \text{ В}$) и некоторые другие сильные окислители, электродные потенциалы которых намного превышают значение $+1,229 \text{ В}$. Водород выделяют из воды восстановители, потенциалы которых значительно меньше, чем $-0,83 \text{ В}$. Это — щелочные и щелочноземельные металлы, а также соединения некоторых металлов в низких степенях окисления, например гидроксид ванадия $\text{V}(\text{OH})_2$. Невозможность протекания благоприятных с точки зрения термодинамики реакций, как и всегда, определяет кинетика, т.е. очень высокая энергия активации этих реакций.

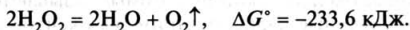
Пероксид водорода H_2O_2 представляет собой термически неустойчивую бесцветную жидкость с температурой замерзания $-0,4^{\circ}\text{C}$. Степень окисления кислорода в этом соединении -1 . Строение молекулы H_2O_2 можно представить следующим образом:



С водой пероксид водорода смешивается неограниченно и в водных растворах проявляет свойства очень слабой кислоты:



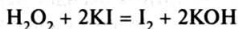
Пероксид водорода термодинамически неустойчив и постепенно диспропорционирует на кислород и воду:



На свету, при нагревании или в присутствии катализатора (например, оксида MnO_2) скорость этой реакции значительно возрастает и она может даже протекать со взрывом. Поэтому в продажу пероксид водорода поступает в темной посуде с добавлением ингибиторов разложения. Хранить его нужно при низкой температуре.

Пероксид водорода обладает как окислительной, так и восстановительной способностью, хотя окислительные свойства у него выражены гораздо сильнее.

Как окислитель пероксид водорода легко взаимодействует со слабыми восстановителями, например с иодид-ионами:



Восстановителем пероксид водорода может быть только в реакциях с сильными окислителями, например с перманганат-ионом MnO_4^- :

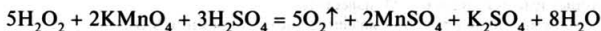


Таблица 15.1. Стандартные электродные потенциалы полуреакций с участием пероксида водорода в кислой и щелочной среде

Окислитель		Восстановитель	
Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$	+0,88	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,146

Стандартные электродные потенциалы полуреакций с участием пероксида водорода приведены в табл. 15.1. Из данных таблицы следует, что как окислитель пероксид водорода сильнее в кислой среде, а как восстановитель — в щелочной.

На практике используют главным образом окислительные свойства пероксида водорода. Например, он служит окислителем ракетного топлива, отбеливателем для многих материалов (включая обесцвечивание волос). Применение разбавленных растворов пероксида водорода в медицине для дезинфекции также основано на его окисляющем действии.

15.5. Оксиды и гидроксиды

Бинарные кислородные соединения удалось тем или иным способом получить для всех элементов Периодической системы, за исключением гелия, неона и аргона¹. Оксиды и соответствующие им гидроксиды классифицируют по двум основным признакам: строение и кислотно-основные свойства.

По строению и преобладающему типу химической связи оксиды подразделяют на три основные группы: ионные, ковалентные и металлоподобные. Среди ковалентных оксидов в свою очередь можно выделить молекулярные оксиды и атомные оксиды, в которых атомы связываются в бесконечные цепи, сетки или трехмерные каркасы. Примеры оксидов различных групп приведены в табл. 15.2.

Следует отметить, что ионные оксиды полностью таковыми не являются. Фактический заряд атома кислорода в них всегда несколько меньше -2 , а связь носит отчасти ковалентный характер.

При классификации по кислотно-основным свойствам выделяют кислотные, основные и амфотерные оксиды. Оксиды, которые не вступают в реакции с кислотами и основаниями без изменения степени окисления образующих их элементов, называют *безразличными*.

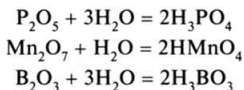
Кислотные оксиды образованы неметаллами, а также переходными металлами в высоких степенях окисления. Они имеют молекулярное или атомное строение. Большинство кислотных оксидов непосредственно реагирует с водой² с образованием кислот, т.е. гидроксидов с кислотными свойствами:

¹ Существование оксидов криптона пока достоверно не установлено, но соединения, в молекулах которых имеется связь $\text{Kr}-\text{O}$, известны.

² Одним из немногих исключений является диоксид кремния SiO_2 .

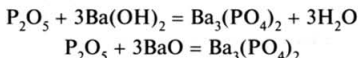
Таблица 15.2. Примеры оксидов различного строения

Ионные оксиды	Ковалентные оксиды		Металлоподобные оксиды
	Молекулярные	Атомные	
Na ₂ O, K ₂ O, Cs ₂ O, SrO, BaO, MgO	CO ₂ , N ₂ O, P ₄ O ₁₀ , Mn ₂ O ₇ , OsO ₄	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , SeO ₂ , TeO ₃ , I ₂ O ₅ , SnO	Ti ₃ O, TiO, NbO, MoO ₂



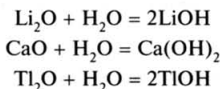
Кислотные оксиды называют также *ангидридами кислот* (фосфорный ангидрид P₂O₅, марганцевый ангидрид Mn₂O₇).

При взаимодействии с основаниями и основными оксидами кислотные оксиды образуют соли соответствующих кислот:

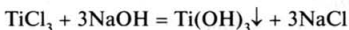


Основные оксиды образованы металлами 1-й и 2-й групп (за исключением бериллия), а также лантаноидами и некоторыми другими металлами в низких степенях окисления +1 и +2, иногда +3. Все основные оксиды имеют строение, близкое к ионному.

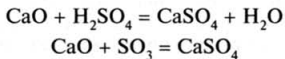
Оксиды щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов реагируют с водой с образованием оснований (гидроксидов с основными свойствами):



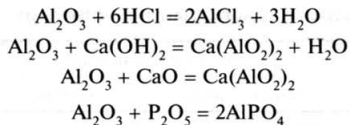
Основные оксиды переходных металлов не взаимодействуют с водой. Поэтому соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем, осаждая их щелочью из растворов солей, например:



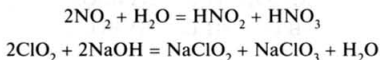
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли:



К *амфотерным оксидам* (оксидам с амфотерными свойствами) относят оксид цинка, оксид алюминия, оксид хрома(III), оксид меди(II) и др. С водой амфотерные оксиды не взаимодействуют, но с кислотами и щелочами, а также с кислотными и основными оксидами образуют соли:



Безразличным оксидам (например, CO, NO, N₂O) не соответствуют гидроксиды, содержащие элемент в той же степени окисления. Однако некоторые представители этой группы оксидов (например, NO₂, ClO₂) реагируют с водой и щелочами с образованием соответственно двух гидроксидов (кислот) или двух солей:



Такие оксиды обычно называют *смешанными ангидридами* соответствующих кислот.

Кислотно-основный характер оксида определяется природой и степенью окисления образующего его элемента. В случае непереходных элементов при движении по периоду слева направо, т. е. с увеличением порядкового номера, основные свойства высших оксидов постепенно ослабевают, а кислотные усиливаются:

Оксиды	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
	Основный		Амфотерный		Кислотный		
Гидроксиды	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
	Сильное основание	Слабое основание	Амфотерный	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Очень сильная кислота

Усиление кислотных свойств



В группах Периодической системы, напротив, кислотные свойства высших оксидов с увеличением порядкового номера элемента обычно убывают, а основные усиливаются.

Например, в 15-й группе оксиды N₂O₃, P₂O₃ и As₂O₃ являются кислотными. У оксида Sb₂O₃ появляются некоторые признаки амфотерности, а оксид Bi₂O₃ — основной.

Следует отметить, что последняя закономерность не является общей для всех групп. Так, в 13-й группе с увеличением порядкового номера элемента ослабевают (хотя и не вполне монотонно) как кислотные, так и основные свойства оксидов.

Кислотность оксидов обычно растет с увеличением степени окисления образующих их элементов; например, оксид CrO — основной, Cr₂O₃ — амфотерный, CrO₃ — кислотный.

При взаимодействии оксидов друг с другом нередко образуются соединения, в структуре которых содержится два катиона и анионы O^{2-} :

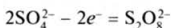


или катионы одного и того же металла в двух степенях окисления; например, катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в оксиде Fe_3O_4 . Подобные соединения называют *двойными оксидами*¹.

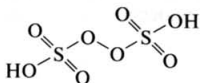
15.6. Пероксиды, супероксиды, озониды

Кроме оксидов существуют и другие бинарные соединения кислорода — пероксиды, супероксиды и озониды. Самыми устойчивыми среди них являются *пероксиды*, степень окисления кислорода в которых -1 . Пероксид водорода (см. подразд. 15.4) — соединение с молекулярной структурой. Пероксиды с ионной структурой, например состава Na_2O_2 и BaO_2 , содержат анион O_2^{2-} , который образуется в результате присоединения к молекуле O_2 двух дополнительных электронов. Ионные пероксиды можно считать солями пероксида водорода.

Существует большое число соединений, в которых двухвалентная группа $-O-O-$ замещает атом кислорода в обычных оксидах или солях. Например, при электролизе концентрированных растворов серной кислоты и сульфатов на аноде происходит реакция образования персульфат-иона $S_2O_8^{2-}$:



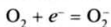
Персульфат-ион — это кислотный остаток надсерной кислоты $H_2S_2O_8$:



Аналогичные производные получены для многих других кислот. Все они являются чрезвычайно сильными окислителями.

Ионные *супероксиды*² MO_2 ($M = K, Rb, Cs$) содержат парамагнитный ион O_2^- , представляющий собой молекулу кислорода, захватившую один электрон. Кислород в супероксидах находится в степени окисления $-1/2$.

Ионы O_2^- образуются в митохондриях клеток из молекулярного кислорода:



и способствуют процессам окисления инородных органических веществ.

При взаимодействии озона с твердыми гидроксидами калия, рубидия и цезия или с их концентрированными растворами образуются *озониды* MO_3 ,

¹ Двойные оксиды иногда называют *смешанными оксидами*.

² Супероксиды называют также *надпероксидами*.

в которых кислород проявляет степень окисления $-1/3$. Это — малоустойчивые вещества красного цвета, содержащие ионы O_3^- . Все они являются очень сильными окислителями.

15.7. Применение и биологическая роль

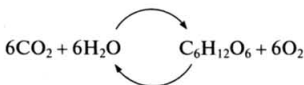
Применение. В технике кислород применяют для интенсификации химических процессов (например, горения топлива), при выплавке чугуна и стали, в процессах производства серной кислоты, азотной кислоты и многих других.

Применение озона основано на его сильном окисляющем действии, которое приводит к гибели грибов, бактерий, вирусов. Поэтому озонированный воздух используют для дезинфекции складских помещений, для устранения неприятных запахов и кондиционирования воздуха, для стерилизации питьевой воды и т.п. Озон, как и другие сильные окислители, ядовит. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе составляет $0,16 \text{ мг/м}^3$.

Биологическая роль. Для живых организмов реакции с участием кислорода являются источником энергии. Лишь немногие живые организмы, называемые *анаэробными*, могут обходиться без кислорода.

В состоянии покоя человек за 1 ч вдыхает приблизительно 500 л воздуха, в котором содержится около 100 л O_2 . Из этого количества в организме удерживается только 20 %. Избыток кислорода необходим для обеспечения достаточной скорости проникновения его через стенки капилляров в легкие.

Появление и сохранение кислорода в воздухе связано с деятельностью фотосинтезирующих организмов — зеленых растений и цианобактерий. Баланс кислорода в атмосфере и биосфере Земли можно описать следующей схемой:



где формулой $C_6H_{12}O_6$ условно обозначены органические вещества в составе живых организмов.

В направлении слева направо приведенная выше схема описывает фотосинтез, идущий за счет поглощения энергии солнечного излучения, а в направлении справа налево — дыхание растений и животных, а также разложение останков живых организмов. Поэтому накопление кислорода в атмосфере может происходить только за счет захоронения органического вещества, которое при этом выходит из круговорота, что и смещает равновесие вправо. И действительно, найдены свидетельства, что в тот период, когда происходило массовое захоронение растительных остатков (каменноугольный период), содержание кислорода в атмосфере Земли превышало нынешний уровень. В настоящее время такой выход органического вещества из круговорота происходит на территории болот и в некоторой степени в лесах умеренного пояса, которые по существу и являются «легкими» планеты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления возможны для кислорода? Какая из них является наиболее типичной для этого элемента?
2. Каким процессом является фотосинтез: экзо- или эндотермическим? Укажите знак $\Delta_r G^\circ$ этой реакции. Почему она реализуема в природе?
3. Можно ли для получения кислорода использовать электролиз растворов: а) серной кислоты; б) сульфата натрия; в) хлорида натрия; г) сульфата меди(II)?
4. Почему вблизи ультрафиолетовых ламп, применяемых в больницах для дезинфекции, всегда ощущается запах озона?
5. Почему растворимость в воде кислорода намного больше, чем водорода, хотя оба простых вещества состоят из неполярных молекул?
6. Почему соли лития и натрия часто образуют кристаллогидраты, а аналогичные соли калия, рубидия и цезия — нет? (*Примечание.* Взаимодействие ионов с молекулами воды обсуждается в подразд. 5.3.3.)
7. Укажите области применения пероксида водорода.
8. Какие кислотно-основные свойства следует ожидать у оксидов CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 ?

16.1. Общая характеристика

К элементам 17-й группы¹ Периодической системы относят фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Эти элементы называют *галогенами*, что в переводе с греческого означает «рождающие соли». Электронная конфигурация валентного уровня атомов галогенов: ns^2np^5 (n — номер периода). Для заполнения валентного уровня (до электронной конфигурации инертного газа ns^2np^6) им не хватает одного электрона. Поэтому галогены проявляют высокую склонность к присоединению одного электрона и приобретают в результате степень окисления -1 . Для фтора степень окисления -1 является единственной возможной, не считая нулевой. Хлор, бром, иод и астат в соединениях с более электроотрицательными элементами, например с кислородом, проявляют положительные степени окисления: от $+1$ до $+7$. Все элементы 17-й группы являются неметаллами, однако присущие неметаллам свойства ослабевают от фтора к астату. В табл. 16.1 охарактеризованы некоторые свойства атомов элементов 17-й группы.

Таблица 16.1. Свойства атомов элементов 17-й группы

Свойство	F	Cl	Br	I	At
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Ковалентный радиус атома, пм	63	99	114	133	147
Радиус иона G^- , пм	133	181	196	220	232
Энергия ионизации I_1 , эВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,20
Сродство к электрону, эВ	3,40	3,61	3,36	3,06	2,8
Электроотрицательность	4,0	3,2	3,0	2,7	2,2

От фтора к астату размеры атомов увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательности уменьшаются. Сродство к электрону понижается в ряду $Cl-F-Br-I-At$. У фтора оно оказывается меньше, чем у хлора, из-за сильного межэлектронного отталкивания, возникающего в небольшом по размеру фторид-ионе.

Фтор и хлор — элементы средней распространенности; бром и иод — редкие элементы. Важнейшие минералы фтора — флюорит, или плавиковый

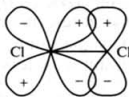
¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа VII группы (или VIIA подгруппа).

шпат CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Хлор входит в состав каменной соли (галита) NaCl , сильвина KCl , карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сильвинита $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$. Помимо этого вода Мирового океана содержит 1,9 мас. % хлора в виде хлорид-ионов. В состав морской воды и воды соленых озер также входят растворимые бромиды и иодиды. Астат — радиоактивный элемент, который почти не встречается в природе. Его суммарное содержание во всем верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км составляет около 70 мг. Поэтому химия астата не представляет практического интереса и рассматриваться в данном учебнике не будет.

16.2. Физические и химические свойства простых веществ

Галогены образуют двухатомные молекулы F_2 , в которых атомы соединены друг с другом одинарной связью. На рис. 16.1 приведена энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы Cl_2 , из которой видно, что кратность связи в молекуле равна 1. В ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ самой прочной оказывается молекула Cl_2 (рис. 16.2). Низкая прочность связи в молекуле F_2 , как и пониженное сродство атома фтора к электрону, объясняется сильным взаимным отталкиванием электронов в маленькой молекуле фтора. От хлора к иоду энергия связи в молекулах галогенов убывает из-за снижения эффективности перекрывания валентных атомных орбиталей с ростом размеров атомов¹.

Другое объяснение большей энергии связи в молекуле Cl_2 по сравнению с F_2 основано на представлениях о перекрывании незанятых $3d$ -орбиталей одного атома хлора с заполненными $3p$ -орбиталями другого:



Вследствие этого между атомами хлора возникает дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие π -типа и повышается прочность связи $\text{Cl}-\text{Cl}$. На втором энергетическом уровне d -орбиталей нет, поэтому в молекулах F_2 подобные взаимодействия невозможны.

Свойства простых веществ галогенов представлены в табл. 16.2. При стандартных условиях фтор и хлор являются газами, бром — жидкостью, иод — кристаллическим веществом. В простых веществах между молекулами галогенов действуют силы Ван-дер-Ваальса, которые тем прочнее, чем больше число электронов в молекулах (см. подразд. 10.1). Поэтому в ряду галогенов от фтора к иоду температуры плавления и температуры кипения простых веществ возрастают.

¹ Уменьшение энергии связи Э—Э с ростом номера периода наблюдается и в других группах.

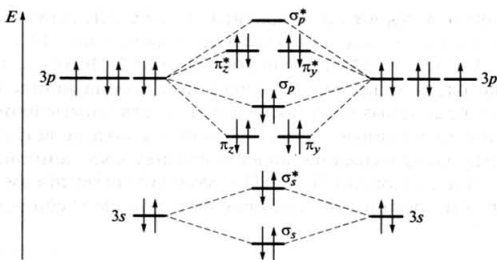


Рис. 16.1. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы Cl_2



Рис. 16.2. Энергия связи в молекулах галогенов F_2

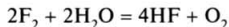
Особенностью иода является то, что при повышении температуры он может переходить из кристаллического сразу в газообразное состояние, т. е. сублимироваться или возгоняться (см. подразд. 4.7). Эту способность иода используют для его очистки. Содержащий примеси иод возгоняют, а затем образующиеся пары, не содержащие нелетучих примесей, конденсируют.

Поскольку молекулы F_2 неполярные, галогены хорошо растворяются в органических растворителях (спиртах, бензоле, простых эфирах) и гораздо хуже — в воде.

Таблица 16.2. Свойства простых веществ галогенов

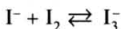
Простое вещество	Состояние при стандартных условиях	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
F_2	Газ бледно-желтого цвета	-219,6	-188,1
Cl_2	Газ желто-зеленого цвета	-101,0	-34,1
Br_2	Темно-коричневая жидкость	-7,25	59,2
I_2	Кристаллическое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском	113,6	185,5

Фтор не растворяется в воде, а взаимодействует с ней:



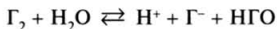
Реакция протекает очень бурно с выделением большого количества теплоты. Из остальных галогенов лучше всего в воде растворяется бром (0,22 моль/л при температуре 25 °С), а хуже всего — иод (0,001 моль/л при 25 °С). Водные растворы хлора, брома и иода называют соответственно *хлорной*, *бромной* и *иодной* водой. Охлаждая хлорную воду, можно выделить кристаллогидрат (*клатрат*) примерного состава $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который при плавлении разлагается на воду и Cl_2 .

При растворении хлора в воде теплота выделяется, поэтому с ростом температуры растворимость хлора уменьшается. Иод растворяется в воде с поглощением теплоты и его растворимость растет с повышением температуры. Растворимость брома от температуры почти не зависит, так как его растворение сопровождается очень малым тепловым эффектом. Растворимость иода в воде можно увеличить, добавив в воду иодид калия. В результате образуется соединение KI_3 , содержащее комплексные ионы I_3^- :



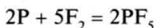
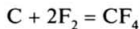
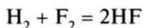
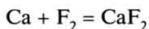
Строение этих ионов, содержащих многоцентровые связи $\text{I} \cdots \text{I} \cdots \text{I}$, описано в подразд. 9.6.

Молекулы галогенов в водных растворах гидратируются и часть их диспропорционирует с образованием двух кислот — галогеноводородной и кислородсодержащей:

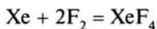
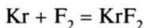
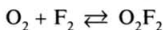


Константы равновесия этого процесса в ряду галогенов уменьшаются и при температуре 25 °С равны $4 \cdot 10^{-4}$ для хлора, $9 \cdot 10^{-9}$ для брома и $2 \cdot 10^{-13}$ для иода.

Фтор — самый реакционноспособный галоген. Он окисляет практически все металлы и неметаллы, причем многие реакции протекают со взрывом:



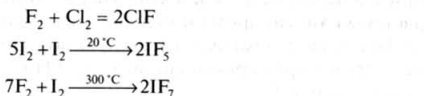
Единственный из галогенов фтор взаимодействует с кислородом и инертными газами — криптоном, ксеноном и радоном:



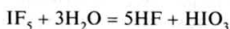
Первые две реакции протекают в электрическом разряде при низких температурах; третья реакция осуществима при температуре 400 °С и давлении порядка 200 атм. Высокая реакционная способность фтора обусловлена низ-

кой энергией связи в молекуле F_2 , что в свою очередь ведет к низкой энергии активации реакций с его участием.

С другими галогенами фтор образует межгалогенные соединения — фториды галогенов. Все они представляют собой вещества с нечетной положительной степенью окисления хлора, брома и иода, например:

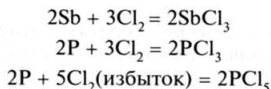


При взаимодействии с водой и водными растворами щелочей фториды галогенов гидролизуются, например:

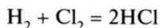


Фториды галогенов являются сильными окислителями.

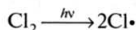
Хлор менее активен, чем фтор. Тем не менее хлор также реагирует с многими неметаллами (кроме углерода, азота и кислорода) и с подавляющим большинством металлов. В атмосфере хлора самопроизвольно загораются порошок сурьмы, белый и красный фосфор:



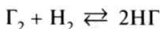
Реакция хлора с водородом идет по цепному механизму (см. подразд. 3.3) и может сопровождаться взрывом:



Диссоциация молекулы хлора, необходимая для начала реакции, происходит либо при нагревании, либо под действием света с длиной волны менее 500 нм:



Для взаимодействия брома и иода с водородом требуется нагревание:

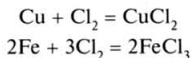


Ниже приведены константы равновесия реакций галогенов с водородом при температуре 450 °C:

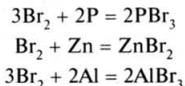
Реакция	Константа равновесия
$F_2 + H_2 = 2HF$	10^{40}
$Cl_2 + H_2 = 2HCl$	10^{13}
$Br_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HBr$	$4 \cdot 10^8$
$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$	60

Из представленных данных следует, что фтор и хлор реагируют с водородом практически необратимо, а в случае брома и иода в реакционной смеси устанавливается равновесие.

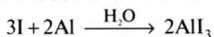
С большинством металлов хлор взаимодействует при нагревании:



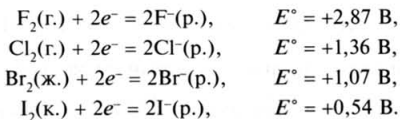
Бром и иод также достаточно активно реагируют с некоторыми неметаллами и металлами. Например, красный фосфор, алюминий и цинк загораются в жидком бrome:



Экзотермическая реакция алюминия с иодом начинается после добавления к смеси иода и порошка металла капли воды¹:

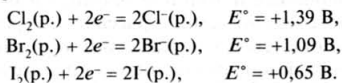


Окислительная способность галогенов в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ убывает, о чем свидетельствуют значения их стандартных электродных потенциалов при температуре 25 °C:



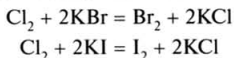
Электродные потенциалы хлора, брома и иода измерены экспериментально. Для фтора это сделать невозможно, поэтому потенциал $E^\circ_{\text{F}_2/\text{F}^-}$ рассчитан по термодинамическим данным.

Кроме перечисленных выше в справочниках приведены и другие стандартные электродные потенциалы, которые соответствуют галогенам, находящимся в водных растворах:

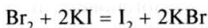


Значения этих потенциалов отличаются от приведенных выше, однако тенденция к их уменьшению при переходе от хлора к иоду сохраняется.

Ослабление окислительной активности галогенов при движении по группе сверху вниз наиболее ярко проявляется в том, что хлор окисляет бромиды и иодиды, вытесняя бром Br_2 и иод I_2 :



а бром — только иодиды, вытесняя иод I_2 :

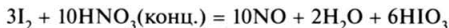


¹ Воду считают катализатором этой реакции.

В некоторых реакциях бром и иод могут проявлять и восстановительные свойства. Например, в водных растворах хлор окисляет бром и иод до бромноватой или иодноватой кислоты:



Как восстановитель иод реагирует и с концентрированной азотной кислотой:



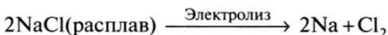
Хлор и бром — отравляющие вещества, вызывающие раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани, легких. Предельно допустимые концентрации хлора и брома в воздухе 0,03 и 0,04 мг/м³ соответственно.

16.3. Получение простых веществ

В промышленности фтор получают электролизом расплавов гидрофторидов калия KH_2F_3 или KHF_2 :



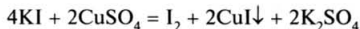
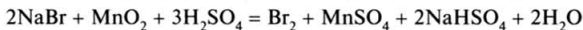
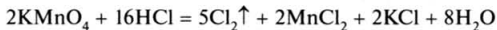
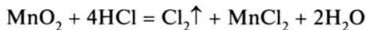
хлор — электролизом расплава или водного раствора хлорида натрия:



Вторым продуктом при производстве хлора является чистый натрий или его гидроксид NaOH .

Бром и иод промышленно получают окислением соответствующих галогенидов хлором. Основные источники бромид- и иодид-ионов — океанская вода, вода соленых озер, подземные рассолы и буровые воды.

Для получения галогенов в лабораторных условиях используют реакции окисления галогенид-ионов различными окислителями, например:

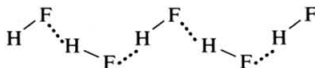


16.4. Соединения галогенов с водородом

При стандартных условиях галогеноводороды HГ представляют собой бесцветные газы. Некоторые их свойства представлены в табл. 16.3. Химическая связь в молекулах HГ ковалентная полярная; электронная плотность смеще-

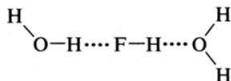
на к более электроотрицательному атому — галогену. Дипольный момент, характеризующий полярность связи, в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ уменьшается. В этом же ряду понижается энергия связи и возрастают энтальпия $\Delta_f H^\circ$ и энергия Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования галогеноводородов.

Фтороводород имеет аномально высокие температуры плавления и кипения, обусловленные способностью молекул HF образовывать друг с другом прочные водородные связи, соединяющие отдельные молекулы в цепи:



Способность к образованию водородных связей у хлороводорода значительно ниже, поэтому он плавится и кипит при более низких температурах, чем фтороводород. Далее температуры плавления и кипения бромоводорода и иодоводорода возрастают (см. рис. 10.8, 10.9), что связано, как и в случае простых веществ, с усилением межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Галогеноводороды обладают высокой растворимостью в воде. Особенно велика она у фтороводорода, что объясняется образованием прочных водородных связей между молекулами HF и H_2O :



При температуре 25°C растворимость галогеноводородов в 1 л воды составляет: $\sim 1\,000$ моль HF ; 10 моль HCl ; 12 моль HBr ; 9 моль HI .

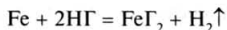
Водные растворы галогеноводородов являются кислотами: плавиковая кислота HF , соляная кислота HCl , бромоводородная кислота HBr , иодоводородная кислота HI . Сила кислот возрастает в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, хотя сла-

Таблица 16.3. Свойства галогеноводородов

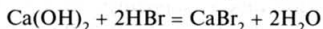
Свойство	HF	HCl	HBr	HI
Энергия связи $\text{H}-\text{Г}$, кДж/моль	570	432	366	298
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-271	-92	-36	27
Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-273	-95	-53	1,8
Межъядерное расстояние, пм	92	127	141	161
Дипольный момент, Д	1,86	1,11	0,79	0,38
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	-83,36	-114,2	-86,9	-51,0
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	19,5	-85,1	-66,8	-35,4

бой кислотой является только плавиковая ($K = 6,3 \cdot 10^{-4}$). Все остальные кислоты сильные, причем иодоводородная является одной из самых сильных неорганических кислот.

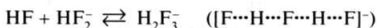
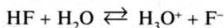
Галогеноводородные кислоты по свойствам похожи на большинство разбавленных неорганических кислот. Активные металлы вытесняют из них водород:



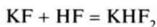
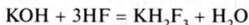
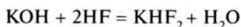
При взаимодействии с основными оксидами и основаниями они образуют соли — галогениды:



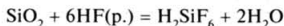
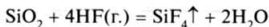
При взаимодействии фтороводорода с водой помимо обычной диссоциации HF образуются гидрофторид-ионы HF_2^- и H_2F_3^- . В этих частицах атомы H и F соединены друг с другом многоцентровыми связями (см. подразд. 9.6):



Поэтому плавиковая кислота образует не только средние соли — фториды, но и кислые — гидрофториды:



Еще одной особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является их способность реагировать с диоксидом кремния и силикатами — солями кремниевой кислоты:



Поскольку плавиковая кислота разъедает изделия из кварца и стекла, ее хранят в полиэтиленовых сосудах.

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионное строение и обладают высокими температурами плавления и кипения (табл. 16.4). Металлы с высокой электроотрицательностью и малым размером атома образуют галогениды молекулярного строения, например TiCl_4 , SnBr_4 . Поскольку в подобных веществах молекулы соединены друг с другом только за счет ван-дер-ваальсовых сил, температуры плавления и кипения их невелики. Галогениды алюминия, кадмия и некоторых других металлов являются по своим свойствам и строению промежуточными между ионными и молекулярными.

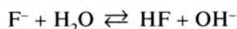
Таблица 16.4. Температуры плавления галогенидов металлов с различным типом строения

Соединение	NaCl	MgCl ₂	AlI ₃	CdI ₂	SnCl ₄	TiCl ₄
Температура плавления, °C	800	714	191	388	-33	-23
Тип галогенида	Ионный		Промежуточный		Молекулярный	

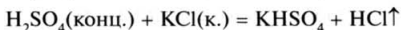
Фториды металлов чаще всего являются веществами с ионным типом связи, поэтому они тугоплавки. Металлы в них могут проявлять высокие степени окисления, недоступные или неустойчивые в соединениях с другими галогенами, например AgF₂, AuF₃, TlF₃, CoF₃, PbF₄, RhF₄, BiF₅.

Большинство хлоридов, бромидов и иодидов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют соли таллия(I), свинца(II), меди(I) и серебра(I). Фториды в своем большинстве малорастворимы в воде.

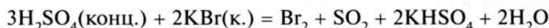
Растворимые фториды в водных растворах гидролизуются с образованием слабой плавиковой кислоты и гидроксид-ионов, т.е. создают щелочную среду:



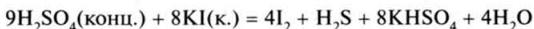
Восстановительная способность галогеноводородов и галогенид-ионов от фтора к йоду увеличивается, о чем свидетельствуют значения стандартных электродных потенциалов E_{F_2/F^-}° (см. с. 293). Эту тенденцию можно наблюдать на примере реакций кристаллических галогенидов с сильным окислителем — концентрированной серной кислотой. Фториды и хлориды реагируют с концентрированной серной кислотой без окисления ионов F⁻ и Cl⁻:



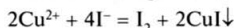
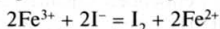
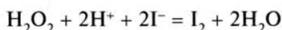
При взаимодействии концентрированной серной кислоты с кристаллическим бромидом происходит ее восстановление до SO₂:



Самые сильные восстановители среди галогенидов — иодиды восстанавливают серную кислоту до сероводорода:



Иодид-ионы легко окисляются также разбавленными растворами пероксида водорода, соединениями железа(III) и меди(II), а при долгом стоянии даже кислородом воздуха:



16.5. Кислородные соединения галогенов

16.5.1. Соединения фтора с кислородом

Фтор в отличие от остальных галогенов имеет большую электроотрицательность, чем кислород, и в соединениях с кислородом проявляет отрицательные степени окисления. Поэтому бинарные соединения фтора с кислородом называют фторидами кислорода, а не оксидами фтора. Наиболее устойчив фторид кислорода OF_2 . Формально его можно считать ангидридом фторноватистой кислоты $\text{HO}\ddot{\text{F}}$ — единственной кислородсодержащей кислоты фтора. Она очень неустойчива и ее нельзя получить при взаимодействии фторида кислорода с водой.

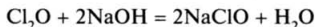
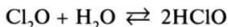
16.5.2. Оксиды хлора, брома и иода

Для хлора известно достаточно большое число оксидов, из которых наиболее изучены оксиды состава Cl_2O , ClO_2 и Cl_2O_7 . Все они термически неустойчивы и могут быть синтезированы только косвенным путем.

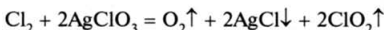
Оксид хлора(I) Cl_2O получают действием хлора на оксид ртути(II):



Оксид Cl_2O — желто-коричневый газ, взрывающийся без видимых причин уже при комнатной температуре. При взаимодействии с холодной водой или водными растворами щелочей оксид Cl_2O дает хлорноватистую кислоту HClO или ее соли — гипохлориты, т.е. является кислотным оксидом:

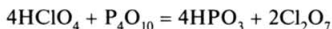


Оксид хлора(IV) ClO_2 образуется в виде желто-зеленого газа при взаимодействии хлора с растворами хлоратов некоторых металлов, например с хлоратом серебра AgClO_3 :

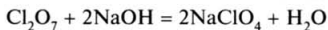


Оксид ClO_2 тоже неустойчив и разлагается на хлор и кислород уже при небольшом нагревании. Тем не менее это единственный оксид хлора, который благодаря своим сильным окислительным свойствам находит практическое применение. Его используют для отбеливания целлюлозы и в качестве обеззараживающего средства.

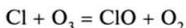
Оксид хлора(VII), или *хлорный ангидрид*, Cl_2O_7 при стандартных условиях представляет собой бесцветную жидкость. Это наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, хотя и он способен взрываться при комнатной температуре. Получают оксид хлора(VII) дегидратацией хлорной кислоты при помощи фосфорного ангидрида:



С водой и водными растворами щелочей оксид Cl_2O_7 образует хлорную кислоту и ее соли — перхлораты:



В стратосфере при взаимодействии атомов хлора с молекулами озона образуются молекулы *оксида хлора*(II) ClO :



Эти молекулы играют важную роль в процессах распада атмосферного озона, но из-за их крайней нестабильности получить оксид ClO в виде индивидуального вещества невозможно.

Оксиды брома и большинство оксидов иода гораздо менее устойчивы, чем оксиды хлора, поэтому они мало изучены. Только оксид иода(V) I_2O_5 имеет отрицательную энтальпию образования ($\Delta_f H_{298}^\circ = -183,3$ кДж/моль) и поэтому устойчив в определенном температурном интервале. Его получают нагреванием иодноватой кислоты в токе сухого воздуха:

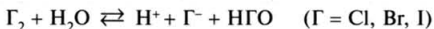


При стандартных условиях оксид иода(V) I_2O_5 представляет собой сильно гигроскопичное кристаллическое вещество белого цвета. Он очень хорошо растворяется в воде с образованием иодноватой кислоты HIO_3 .

16.5.3. Оксокислоты хлора, брома и иода и их соли

Кислородсодержащие кислоты (оксокислоты) хлора, брома и иода, а также их соли гораздо более интересны с практической точки зрения, чем оксиды галогенов. Химические формулы известных оксокислот хлора, брома и иода, их названия, структурные формулы, а также названия их солей приведены в табл. 16.5. Большинство из этих кислот не удалось выделить в индивидуальном виде, получены только их водные растворы или их соли.

Оксокислоты состава НГО образуются при диспропорционировании хлора, брома или иода в воде:



Все они могут быть получены только в виде водных растворов. Для самой устойчивой из них — хлорноватистой кислоты HClO удается достичь концентрации 40 %.

Все оксокислоты НГО являются слабыми, причем в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ кислотные свойства ослабевают (табл. 16.6), что связано с понижением электроотрицательности атома галогена и, как следствие, с понижением полярности связи $\text{O}-\text{H}$.

Стандартные электродные потенциалы восстановления оксокислот НГО до соответствующих галогенид-ионов приведены в табл. 16.7. Значения E° показывают, что все оксокислоты НГО — очень сильные окислители. В ряду

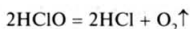
Таблица 16.5. **Оксокислоты галогенов и их соли**

Степень окисления атома галогена	Формула кислоты	Название кислоты	Структурная формула	Название соли
+1	HClO HBrO HIO	Хлорноватистая Бромноватистая Иодноватистая	$\text{Г}-\text{O}-\text{H}$	Гипохлорит Гипобромит Гипоидит
+3	HClO ₂ HBrO ₂ *	Хлористая Бромистая	$\text{HO}-\text{Г}=\text{O}$	Хлорит Бромит
+5	HClO ₃ HBrO ₃ HIO ₃	Хлорноватая Бромноватая Иодноватая	$\text{O}=\text{Г}-\text{OH}$ $\text{O}=\text{Г}-\text{OH}$	Хлорат Бромат Иодат
+7	HClO ₄ HBrO ₄ H ₅ IO ₆	Хлорная Бромная Ортоидная	$\text{O}=\text{Г}(\text{O})_2-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{Г}(\text{OH})_3$ $\text{O}=\text{Г}(\text{O})_2-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{Г}(\text{OH})_3$	Перхлорат Пербромат Периодат

* Бромистая кислота не выделена, но синтезированы некоторые бромиты. Иодистая кислота и иодиты не существуют.

HClO—HBrO—HIO наблюдается некоторое ослабление окислительных свойств.

Как окислитель хлорноватистая кислота HClO сильнее, чем хлор. Экспериментально это проявляется в том, что сухой хлор менее эффективно отбеливает ткани (окисляет краски), чем хлор, содержащий пары воды и, следовательно, хлорноватистую кислоту. Хлорноватистая кислота разлагается на свету:

Таблица 16.6. **Константы диссоциации оксokислот хлора, брома и иода**

Кислота	Константа диссоциации	Кислота	Константа диссоциации	Кислота	Константа диссоциации
HClO	$3,9 \cdot 10^{-8}$	HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$	HIO	$3,16 \cdot 10^{-11}$
HClO ₂	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
HClO ₃	Сильная кислота	HBrO ₃	0,2	HIO ₃	0,16
HClO ₄	Сильная кислота	HBrO ₄	Сильная кислота	H ₅ IO ₆	$K_1 = 3,1 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-9}$ $K_3 = 2,5 \cdot 10^{-13}$

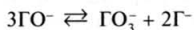
Таблица 16.7. Стандартные электродные потенциалы E° (В) оксокислот галогенов при температуре 25 °С

Реакция	$\Gamma = \text{Cl}$	$\Gamma = \text{Br}$	$\Gamma = \text{I}$
$\text{HGO} + \text{H}^+ + 2e^- = \Gamma^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,48	+1,33	+0,99
$\text{HGO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- = \Gamma^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,57	—	—
$\text{GO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \Gamma^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	+1,42	+1,09
$\text{GO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \Gamma^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,39	+1,51	—
$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8e^- = \Gamma^- + 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	+1,21
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	+1,60

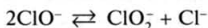
Растворы солей оксокислот НГО могут быть получены при взаимодействии галогенов с охлажденными водными растворами щелочей:



Константы равновесия этих реакций составляют: для хлора — $7,5 \cdot 10^{15}$, для брома — $2 \cdot 10^8$, для иода — 30. Эти данные свидетельствуют, что во всех случаях равновесие смещено вправо. Однако высокому выходу гипогалогенитов мешает склонность образующихся ионов GO^- к диспропорционированию:

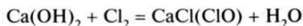


В случае гипохлорита возможна также реакция

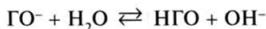


Скорость диспропорционирования анионов возрастает в ряду ClO^- — BrO^- — IO^- , поэтому при комнатной температуре из щелочных растворов галогенов можно выделить только гипохлориты. Гипобромиты могут быть получены при низких температурах и разлагаются выше 0 °С, а гипоиодиты из-за крайней неустойчивости не удается получить ни при каких условиях.

Реакция хлора с охлажденным раствором гидроксида калия позволяет получить раствор смеси солей KCl и KClO (жавелевую воду). В результате реакции хлора с гидроксидом кальция образуется смешанная соль $\text{CaCl}(\text{ClO})$ (хлорная известь):



Растворы гипогалогенитов имеют щелочную среду вследствие гидролиза ионов GO^- :



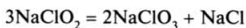
Так же как и соответствующие кислоты, гипогалогениты являются окислителями, но гораздо более слабыми (табл. 16.8).

Хлористая кислота HClO_2 существует лишь в виде разбавленных растворов. Это кислота средней силы, являющаяся наиболее сильным окислителем из всех оксокислот хлора (см. табл. 16.7). Соли хлористой кислоты — хлори-

Таблица 16.8. Стандартные электродные потенциалы E° (В) анионов оксокислот галогенов при температуре 25 °С

Реакция	$\Gamma = \text{Cl}$	$\Gamma = \text{Br}$	$\Gamma = \text{I}$
$\text{GO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \Gamma^- + 2\text{OH}^-$	+0,81	+0,76	+0,49
$\text{GO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \Gamma^- + 4\text{OH}^-$	+0,76	—	—
$\text{GO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \Gamma^- + 6\text{OH}^-$	+0,62	+0,61	+0,26
$\text{GO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \Gamma^- + 8\text{OH}^-$	+0,56	+0,71	—
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \Gamma^- + 9\text{OH}^-$	—	—	+0,37

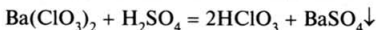
ты значительно более устойчивы, чем сама кислота. Например, хлорит натрия разлагается лишь при нагревании выше 200 °С:



Существование бромитов — солей не полученной в свободном состоянии бромистой кислоты HBrO_2 — сначала постулировали, для того чтобы объяснить механизм колебательных реакций с участием броматов. Позднее удалось синтезировать некоторые из них, например состава $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{BrO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Оксокислоты HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3 более устойчивы, чем кислоты, в которых степень окисления галогена равна +1 и +3. Хлорноватая и бромноватая кислоты получены в растворах с концентрацией до 40 и 50 % соответственно. Иодноватая кислота выделена в чистом виде и представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Растворы кислот HClO_3 и HBrO_3 получают действием охлажденной разбавленной серной кислоты на хлорат или бромат бария, например:

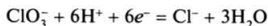


Иодноватая кислота образуется при окислении иода избытком хлорной воды или концентрированной азотной кислотой (см. подразд. 16.2).

В ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ наблюдается некоторое ослабление кислотных свойств (см. табл. 16.6): хлорноватая кислота — сильная; бромноватая и иодноватая кислоты в 1 М растворе диссоциированы примерно на 35 %.

Как следует из данных, представленных в табл. 16.7 и 16.8, все оксокислоты HGO_3 и их соли — окислители. Окислительная способность солей выражена гораздо слабее, чем кислот, но она значительно возрастает в кислой среде.

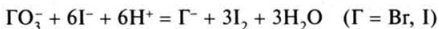
Чтобы объяснить, почему окислительная способность солей в щелочной среде меньше, чем в кислой, запишем уравнение Нернста (7.14), например, для полуреакции



$$E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{C_{\text{ClO}_3^-} C_{\text{H}^+}^6}{C_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^\circ + 0,010 \lg \frac{C_{\text{ClO}_3^-}}{C_{\text{Cl}^-}} - 0,059 \text{ pH}.$$

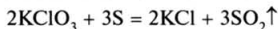
Из полученного выражения очевидно, что с ростом pH на единицу электродный потенциал уменьшается на 0,059 В.

При сравнительной оценке реакционной способности хлорат-, бромат- и иодат-ионов следует учитывать не только значения стандартных потенциалов, но и скорость протекания термодинамически возможных реакций. Например, несмотря на то что равновесие реакций ионов ClO_3^- , BrO_3^- и IO_3^- с иодид-ионами в слабокислой среде сильно смещено вправо, на практике иодид-ионы восстанавливают только бромат- и иодат-ионы:



Хлорат-ионы, электродный потенциал которых больше, чем ионов BrO_3^- и IO_3^- , с иодид-ионами взаимодействуют крайне медленно¹. В данном случае термодинамика и кинетика реакции не согласуются друг с другом.

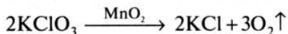
Кристаллические галогенаты при повышенных температурах также проявляют сильные окислительные свойства, например:



Соли кислот HGO_3 различаются по термической устойчивости, причем иодаты значительно стабильнее хлоратов и броматов. Хлораты в расплавленном состоянии диспропорционируют с образованием хлоридов и перхлоратов — солей хлорной кислоты:



При более сильном нагревании или в присутствии катализатора MnO_2 разложение идет с выделением кислорода:

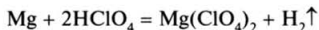


Хлорат калия KClO_3 — наиболее часто используемая соль хлорноватой кислоты, известная под названием «бертолетова соль». Хлорат калия удобно получать, пропуская хлор через горячий раствор гидроксида калия. При охлаждении образующегося раствора малорастворимый в холодной воде KClO_3 выпадает в осадок.

Среди *оксокислот* HClO_4 , HBrO_4 , H_5IO_6 наиболее устойчивой является ортоиодная кислота H_5IO_6 . Она выделена в чистом виде и при стандартных условиях является кристаллическим веществом. Чистая хлорная кислота HClO_4 представляет собой бесцветную жидкость, разлагающуюся со взрывом при нагревании (а иногда и просто при хранении). Бромная кислота HBrO_4 существует только в растворах с концентрацией не более 83 %.

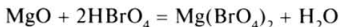
Ортоиодная кислота в результате дегидратации может переходить в метаиодную HIO_4 . При растворении метаиодной кислоты в воде снова получается H_5IO_6 .

Хлорная и бромная кислоты принадлежат к числу наиболее сильных неорганических кислот. Активные металлы вытесняют из их растворов водород:

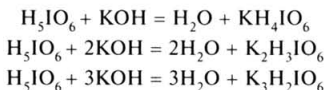


¹ Реакция начинается только в сильноокислой среде (20—30%-й раствор серной кислоты).

а оксиды металлов взаимодействуют с ними с образованием солей:



Ортоиодная кислота — слабая и многоосновная. В табл. 16.6 приведены константы ее диссоциации только по первой (K_1), второй (K_2) и третьей (K_3) ступеням, так как дальнейшего отщепления ионов H^+ в водных растворах практически не происходит. Вследствие этого при взаимодействии ортоиодной кислоты с щелочами образуются только моно-, ди- и тризамещенные соли:

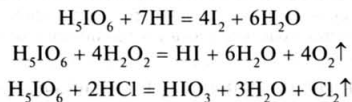


причем последняя реакция протекает лишь в концентрированных растворах щелочей.

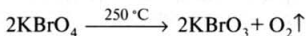
Безводная хлорная кислота обладает большой окислительной способностью. Она реагирует со взрывом с большинством органических веществ и очень быстро окисляет малоактивные металлы, такие как золото и серебро. В водных растворах окислительные свойства хлорной кислоты и ее солей, напротив, выражены очень слабо. Как и в случае хлорат-иона, это связано с кинетическими затруднениями при протекании реакций.

Электродный потенциал иона BrO_4^- выше, чем любого другого оксоаниона галогена в степени окисления +7. Однако в разбавленных водных растворах пербромат-ион подобно перхлорат-иону является сильным, но кинетически инертным окислителем.

Напротив, иодная кислота и ее соли — активные окислители как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Продуктами их восстановления могут быть I_2 , I^- или HIO_3 :



Кристаллические перхлораты, перброматы и периодаты при нагревании разлагаются с выделением кислорода¹, причем легче всего происходит распад перброматов:



а наиболее термически устойчивы перхлораты:



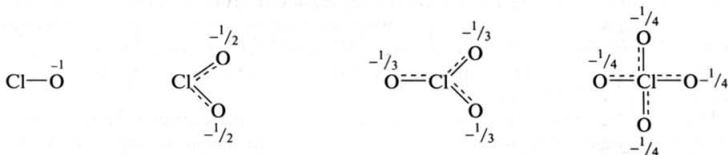
Сравним силу и окислительную способность оксокислот галогенов.

Сила оксокислот хлора и брома растет в ряду $\text{HGO} - \text{HGO}_2 - \text{HGO}_3 - \text{HGO}_4$, о чем свидетельствуют приведенные в табл. 16.6 константы их диссоциации.

¹ Эта реакция определяет применение перхлоратов в качестве окислителей в составе пиротехнических смесей и твердых ракетных топлив.

Кислоты иода этому правилу не подчиняются. Иодноватая кислота HIO_3 сильнее как иодноватистой HIO , так и ортоидной H_5IO_6 .

Возрастание силы кислот в ряду $\text{HGO} - \text{HGO}_2 - \text{HGO}_3 - \text{HGO}_4$ можно объяснить повышением устойчивости образующегося аниона, в котором отрицательный заряд распределяется по большему числу атомов кислорода, что уменьшает межэлектронное отталкивание. Например, в перхлорат- и пербромат-ионе отрицательный заряд равномерно распределен (делокализован) по четырем атомам кислорода, поэтому хлорная и бромная кислоты являются сильнейшими среди всех неорганических кислот. Напротив, в гипохлорит-ионе весь отрицательный заряд сосредоточен на одном атоме кислорода, вследствие чего HClO является слабой кислотой:



Все оксокислоты галогенов — сильные окислители (см. табл. 16.7). Однако при оценке их реакционной способности необходимо учитывать не только термодинамические характеристики (электродные потенциалы), но и кинетические, т. е. скорость протекания реакций. Поэтому, например, иодноватая кислота HIO_3 является весьма активным окислителем при не самом высоком значении электродного потенциала.

16.6. Применение и биологическая роль

Применение. Фтор входит в состав *фторопластов* — полимеров, обладающих высокой механической, химической и термической стойкостью. Одним из наиболее известных фторопластов является политетрафторэтилен $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$, выпускаемый промышленно под торговым названием *тефлон*.

Хлор в виде простого вещества используют для отбеливания тканей, при очистке воды и дезинфекции. Распространенным дезинфицирующим средством является также хлорная известь $\text{CaCl}(\text{ClO})$. В химической промышленности широко применяют соляную кислоту. Хлораты и перхлораты являются компонентами взрывчатых веществ, ракетных топлив, пиротехнических составов. Хлор входит в состав многих полимеров (поливинилхлорида, хлоропренового каучука) и органических растворителей (хлорбензола, тетрахлорметана, трихлорметана). Бром используют в производстве красителей. Иод применяют при получении тугоплавких металлов (титана, циркония) высокой чистоты.

Биологическая роль. В живых организмах соединения галогенов выполняют различные физиологические функции и поэтому концентрируются в разных органах. Фтор содержится в зубной эмали и костных тканях. Как недостаток, так и избыток этого элемента приводит к возникновению ряда заболеваний (кариес зубов, болезни суставов). Во многих биохимических про-

цессах фторид-ионы играют роль ингибитора, блокируя активные центры ферментов, содержащих ионы кальция и магния.

Хлор присутствует в живых организмах в виде хлорид-ионов. Соляная кислота содержится в желудочном соке и участвует в процессе пищеварения. Растворы хлорида натрия и хлорида калия участвуют в регулировании осмотических процессов организма, поддержании жизнедеятельности клеточных мембран, активации ферментов. Хлориды — компоненты многих лекарственных препаратов. В частности, они входят в состав физиологического раствора, имитирующего плазму крови человека.

Бром содержится в основном в железах внутренней секреции, в частности в гипофизе и щитовидной железе. Его соединения влияют на работу надпочечников и на состояние центральной нервной системы. Лекарственные препараты, содержащие бромид натрия и бромид калия, используют для лечения нервной и сердечно-сосудистой систем. Избыток брома может привести к замещению йода на бром в гормонах щитовидной железы, что может вызвать развитие хронического отравления.

Йод — очень важный в биологическом отношении элемент; его основная функция — участие в синтезе гормона щитовидной железы тироксина. Для нормальной работы человеческого организма требуется 100 — 150 мкг йода в сутки. Недостаток йода приводит к серьезным нарушениям обмена веществ, развитию базедовой болезни, зоба и других заболеваний. В организм йод поступает с пищей, водой и воздухом (морские аэрозоли). В медицине йод используют в виде водно-спиртовых растворов с массовой долей йода от 3 до 10 %, а также в виде йод-крахмального комплекса (йодиола) в качестве дезинфицирующего средства. Препараты на основе йода применяют при лечении заболеваний эндокринной системы, атеросклероза, онкологических заболеваний.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите характерные для галогенов степени окисления. Приведите примеры соединений галогенов в этих степенях окисления.
2. Какой из элементов 17-й группы наиболее распространен в природе?
3. Как изменяется прочность связи в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$? Ответ поясните.
4. Как изменяются температура плавления и температура кипения в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$? В каком агрегатном состоянии находятся простые вещества галогенов в обычных условиях?
5. Почему галогены в воде растворяются хуже, чем в органических растворителях?
6. Какой химический состав имеют: хлорная вода, бромная вода, йодная вода? Почему нельзя получить фторную воду?
7. Почему для повышения растворимости йода в воде в раствор добавляют иодид калия?
8. Какие химические свойства отличают фтор от других галогенов? Приведите примеры реакций.
9. Как изменяется окислительная способность в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$? Какие химические реакции подтверждают эту закономерность?
10. В каком агрегатном состоянии находятся галогеноводороды в обычных условиях?

11. Как изменяются кислотные свойства в ряду галогеноводородов?
12. Какие физические и химические свойства отличают фтороводород и его соли от аналогичных соединений других галогенов?
13. Сравните восстановительную способность галогенид-ионов на примере взаимодействия галогенидов с концентрированной серной кислотой.
14. Напишите формулы оксидов галогенов, проявляющих кислотные свойства, а также формулы соответствующих кислот.
15. Какая кислота сильнее: а) хлорноватистая или хлористая; б) хлористая или хлорная; в) бромноватистая или бромноватая; г) бромноватая или бромная; д) иодноватая или иодная?
16. В каком случае окислительные свойства анионов оксокислот галогенов сильнее: при $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 7$ или $\text{pH} = 0$? Почему?
17. Назовите продукты термического разложения: а) перхлората натрия; б) хлората калия; в) хлората калия в присутствии оксида марганца(IV).
18. Какая из оксокислот имеет наибольшую окислительную способность: а) среди кислот хлора; б) среди кислот брома; в) среди кислот иода?

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 16-Й ГРУППЫ

17.1. Общая характеристика

К элементам 16-й группы¹ Периодической системы кроме кислорода, химия которого была рассмотрена в гл. 15, относят серу S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Эти элементы называют *халькогенами* (в переводе с греческого — «рождающие медь»), поскольку руды многих металлов (Cu, Ni, Zn, Pb и др.) представляют собой сульфиды.

Атомы серы, селена, теллура и полония имеют 6 электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня, поэтому максимально возможная их степень окисления +6. В соединениях с кислородом и галогенами они проявляют и другие положительные степени окисления +4, +2, +1, хотя последние две встречаются довольно редко. Отрицательные степени окисления –2 и –1 сера, селен и теллур проявляют в соединениях с водородом и металлами.

В табл. 17.1 представлены некоторые свойства атомов элементов 16-й группы. При движении по группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Это приводит к ослаблению неметаллических свойств. Сера, селен и теллур являются неметаллами, полоний — металл.

Таблица 17.1. Свойства атомов элементов 16-й группы

Свойство	S	Se	Te	Po
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Ковалентный радиус атома, пм	104	117	137	—
Энергия ионизации I_1 , эВ	10,36	9,75	9,01	8,43
Сродство к электрону, эВ	2,08	2,02	1,97	1,9
Электроотрицательность	2,6	2,4	2,1	2,0

Сера — элемент средней распространенности. В земной коре она встречается как в виде простого вещества (самородная сера), так и в виде соединений. Важнейшие минералы серы — пирит FeS_2 , цинковая обманка ZnS , свинцовый блеск PbS , халькопирит CuFeS_2 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тяжелый шпат BaSO_4 . В природных водах сера присутствует в виде сульфатов, а в вулкани-

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа VI группы (или VIA подгруппа).

ческих газах в виде сероводорода H_2S и оксида серы(IV) SO_2 . Кроме того, сероводород образуется при гниении растительных и животных останков под воздействием микроорганизмов.

Селен и теллур распространены очень мало. В основном они присутствуют в сульфидных рудах как примеси, хотя имеют и собственные минералы. Основные из них — это берцелианит Cu_2Se , тиаманит HgSe , алтаит PbTe и селванит AgAuTe_4 . Радиоактивный полоний в очень небольших количествах содержится в урановых и ториевых рудах.

17.2. Сера

17.2.1. Физические и химические свойства серы

Сера образует большое число полиморфных модификаций, которые содержат циклические или линейные молекулы S_n . При стандартных условиях устойчива *ромбическая сера* (α -форма), которая состоит из циклических молекул S_8 . При комнатной температуре в ромбическую постепенно превращаются все другие модификации. Ромбическая сера представляет собой полупрозрачные кристаллы или порошок светло-желтого цвета. Если ее расплавить и медленно охладить, то при кристаллизации расплава получают игольчатые кристаллы моноклинной серы (β -формы).

Моноклинная сера состоит из таких же, как и ромбическая сера, молекул S_8 , однако в кристалле они упакованы по-другому. Моноклинная модификация устойчива в довольно узком температурном интервале и ниже $95,6^\circ\text{C}$ превращается в ромбическую.

Если расплавленную и нагретую до температуры кипения серу вылить в холодную воду, то можно получить ее *пластическую форму*. Она похожа на каучук и имеет темно-янтарный цвет. Пластическая сера состоит из линейных молекул S_n с длиной цепочки в сотни и тысячи атомов. При комнатной температуре она довольно быстро переходит в ромбическую серу.

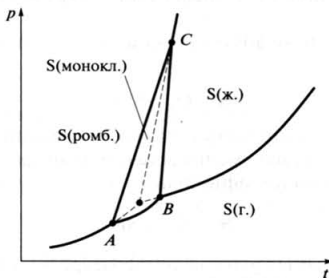


Рис. 17.1. Схема фазовой диаграммы серы: S(ромб.) — ромбическая кристаллическая модификация, S(монокл.) — моноклинная. Тройные точки: A ($t = 95,5^\circ\text{C}$, $p = 4,9 \cdot 10^{-6}$ атм); B ($t = 119,3^\circ\text{C}$, $p = 3,3 \cdot 10^{-5}$ атм); C ($t = 151^\circ\text{C}$, $p = 1288$ атм)

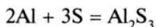
Фазовая диаграмма серы схематично показана на рис. 17.1. Она отличается от диаграмм состояния воды и иода, которые рассматривались ранее (см. подразд. 4.6), наличием у серы двух кристаллических фаз — ромбической и моноклинной. Поэтому на ее фазовой диаграмме присутствуют три тройные точки *A*, *B*, *C*. Температура и давление в точке *A* соответствуют сосуществованию двух кристаллических форм серы и ее паров. В точке *B* равновесие устанавливается между твердой моноклинной, жидкой и газообразной серой, в точке *C* — между двумя твердыми модификациями и жидкой серой.

Интересной особенностью серы является то, что равновесия с участием жидкой и газообразной фаз устанавливаются быстро, в то время как процесс превращения твердых фаз друг в друга занимает несколько часов. Поэтому при быстром нагревании ромбической серы моноклинная модификация не успевает образоваться, а в той области температур и давлений, где эта фаза должна быть устойчивой, ромбическая сера превращается непосредственно в жидкость или газ (в зависимости от давления).

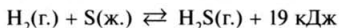
Пунктирные линии на рис. 17.1 соответствуют условиям плавления и сублимации ромбической серы. Эти линии являются продолжением линий устойчивых двухфазных состояний в область не успевшей образоваться фазы.

В воде сера практически нерастворима. Лучшим растворителем для нее является сероуглерод (дисульфид углерода) CS_2 .

При обычных условиях сера довольно инертна. Нагревание повышает химическую активность серы и она окисляет большинство металлов, например:

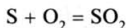


Расплавленная сера при температуре выше 120°C медленно и обратимо взаимодействует с водородом с образованием сероводорода:

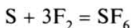


Дальнейшее нагревание увеличивает скорость реакции, но смещает ее равновесие влево.

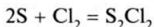
Если серу поджечь, то она сгорает на воздухе с образованием оксида серы(IV):



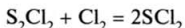
Восстановительная активность серы по отношению к галогенам в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ очень резко уменьшается. В атмосфере фтора сера воспламеняется и окисляется до гексафторида:



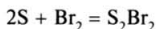
Реакция с хлором при комнатной температуре идет медленно с образованием дихлорида серы(II) S_2Cl_2 :



дальнейшим хлорированием которого можно получить хлорид серы(II):

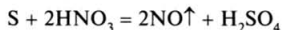


С жидким бромом сера реагирует с образованием неустойчивого соединения S_2Br_2 :



Иод с серой не взаимодействует.

При нагревании с концентрированной азотной кислотой сера окисляется до состояния +6:



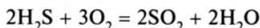
В горячих концентрированных растворах щелочей сера диспропорционирует с образованием сульфидов и сульфитов, т. е. солей сероводородной и сернистой кислот:



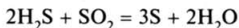
Эта реакция напоминает взаимодействие галогенов с щелочами, в результате которого тоже образуются производные неметалла в отрицательной и положительной степенях окисления.

17.2.2. Получение серы

Серу извлекают из ее самородных месторождений, закачивая перегретую воду в глубь пласта, содержащего серу, а затем выталкивая расплавленную серу на поверхность сжатым воздухом. Кроме того, большое количество серы получают из сероводорода H_2S , содержащегося в природных газах или образующегося при переработке нефти. В этом случае процесс проводят в два этапа. Сначала часть сероводорода сжигают:



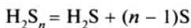
затем по реакции диоксида серы SO_2 с оставшимся сероводородом получают серу (реакция катализируется оксидом Fe_2O_3 или Al_2O_3):



17.2.3. Соединения серы с водородом

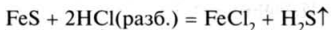
Соединения серы с водородом общей формулы H_2S_n называют *сульфанами*, простейший из них — сероводород (моносulfан) H_2S .

В образовании полисульфанов проявляется склонность серы к формированию цепочек $-\text{S}-\text{S}-$. В настоящее время выделены в индивидуальном виде сульфаны H_2S_n , где $n = 2-8$. Однако в смесях содержатся соединения и с более длинными цепочками из атомов серы. Полисульфаны представляют собой жидкости, вязкость и температура кипения которых возрастают при увеличении n . Все полисульфаны неустойчивы и разлагаются на серу и сероводород:



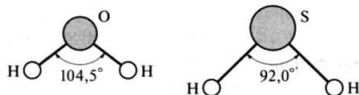
Сероводород H_2S — бесцветный газ с неприятным запахом, напоминающим запах тухлых яиц. Сероводород ядовит, его предельно допустимая концентрация в воздухе составляет $0,008 \text{ мг/м}^3$.

В лаборатории сероводород обычно получают действием разбавленных кислот на сульфид железа(II):



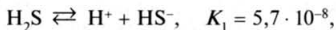
По сравнению с водой сероводород имеет гораздо более низкую температуру плавления ($-85,6^\circ\text{C}$) и кипения ($-60,3^\circ\text{C}$), что указывает на отсутствие водородных связей между его молекулами.

Согласно модели Гиллеспи молекула сероводорода подобно молекуле воды должна иметь угловое строение с близким к тетраэдрическому углом $\text{H}-\text{S}-\text{H}$. Однако в действительности угол между связями в молекуле H_2S равен 92° . Вероятно, это обусловлено сильным отталкиванием неподеленных электронных пар в окружении атома серы и слабым отталкиванием между атомами водорода, поскольку связь $\text{S}-\text{H}$ в молекуле H_2S гораздо длиннее (137 пм), чем связь $\text{O}-\text{H}$ (96 пм) в молекуле H_2O :

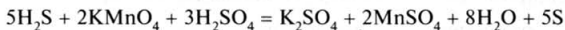
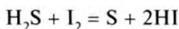
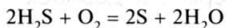


В 1 л воды при температуре 20°C и давлении 1 атм растворяется $2,56 \text{ л H}_2\text{S}$, что отвечает его концентрации $\sim 0,1 \text{ моль/л}$. Такой раствор называют *сероводородной водой*, или *сероводородной кислотой*.

Сероводородная кислота — одна из самых слабых неорганических кислот. Она диссоциирует в две ступени с образованием сначала гидросульфид-ионов HS^- , затем — сульфид-ионов S^{2-} :



Сероводород — восстановитель; при его окислении в водных растворах чаще всего образуется свободная сера:



Первая из приведенных реакций протекает при выдерживании сероводородной воды на воздухе. Из-за выделившейся серы раствор мутнеет.

При взаимодействии с сильными окислителями может образоваться оксид серы(IV) SO_2 :



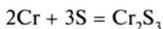
Взятая в избытке хлорная вода окисляет сероводород до сульфат-ионов SO_4^{2-} :



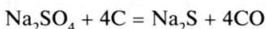
17.2.4. Сульфиды и полисульфиды

Средние соли сероводородной кислоты называют *сульфидами*, кислые — *гидросульфидами*. В воде хорошо растворимы гидросульфиды и сульфиды аммония, щелочных металлов и бария. Катионы большинства других металлов образуют с сульфид-ионами малорастворимые соединения.

Получают сульфиды непосредственным взаимодействием соответствующего металла и серы:

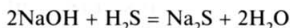


или другими способами, например восстановлением сульфатов углем:

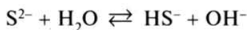


Сульфиды щелочных металлов образуются также при пропускании сероводорода через водный раствор щелочи.

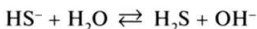
Сначала получают сульфиды, а при избытке сероводорода — гидросульфиды:



Растворы сульфидов вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию:



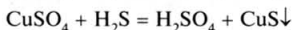
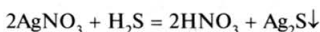
Из-за слабости кислотных свойств сероводородной кислоты степень гидролиза аниона S^{2-} очень велика, поэтому гидролиз средних солей не останавливается на первой ступени, а в заметной степени протекает и по второй:



Гидролиз ионов HS^- протекает и в растворах гидросульфидов. Еще сильнее гидролизован сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, который, как принято считать, образуется при пропускании сероводорода через концентрированный раствор аммиака.

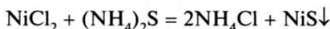
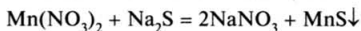
Малорастворимые сульфиды металлов осаждают из растворов солей с помощью сероводорода или сульфидов щелочных металлов и аммония.

Сероводород применяют для получения сульфидов свинца(II), меди(II), серебра(I), висмута(III), кадмия(II), сурьмы(III) и олова(II):

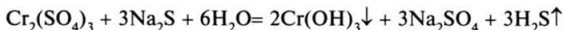


имеющих настолько малые произведения растворимости ($10^{-50} - 10^{-27}$), что даже той незначительной концентрации ионов S^{2-} , которая возникает при диссоциации H_2S , достаточно для выполнения условия выпадения осадка.

Сульфиды марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) и некоторых других металлов с большими значениями произведений растворимости получают взаимодействием солей этих металлов с растворами сульфидов щелочных металлов или аммония, концентрация сульфид-ионов в которых, несмотря на гидролиз, достаточно высока:



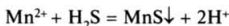
В некоторых случаях из-за одновременного гидролиза катиона металла и сульфид-иона выделяется осадок гидроксида, а не сульфида, например:



По этой же причине при взаимодействии с водой разлагаются некоторые кристаллические сульфиды:



Покажем, что осаждение сульфида меди(II) CuS с помощью сероводорода возможно, а сульфида марганца(II) MnS — нет. Запишем соответствующие реакции в ионно-молекулярном виде



Выражения для констант равновесия этих реакций имеют вид

$$K_p(CuS) = \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Cu^{2+}]}, \quad K_p(MnS) = \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Mn^{2+}]}.$$

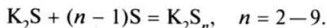
Умножив числитель и знаменатель обоих выражений на $[HS^-]$ и $[S^{2-}]$, получим

$$\begin{aligned} K_p(CuS) &= \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Cu^{2+}]} \cdot \frac{[HS^-][S^{2-}]}{[HS^-][S^{2-}]} = \\ &= \frac{K_1(H_2S)K_2(H_2S)}{PP(CuS)} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}}{1,4 \cdot 10^{-36}} = 4,9 \cdot 10^{13}, \\ K_p(MnS) &= \frac{[H^+]^2}{[H_2S][Mn^{2+}]} \cdot \frac{[HS^-][S^{2-}]}{[HS^-][S^{2-}]} = \frac{K_1(H_2S)K_2(H_2S)}{PP(MnS)} = \\ &= \frac{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}}{1,1 \cdot 10^{-13}} = 6,2 \cdot 10^{-10}, \end{aligned}$$

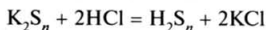
где $K_1(\text{H}_2\text{S})$, $K_2(\text{H}_2\text{S})$ — константы диссоциации сероводородной кислоты по первой и второй ступени соответственно.

Поскольку $K_p(\text{CuS}) \gg 1$, а $K_p(\text{MnS}) \ll 1$, можно сделать вывод, что равновесие первой реакции сильно смещено вправо — сульфид CuS сероводородом осаждается, а равновесие второй реакции сильно смещено влево и осаждения сульфида MnS не происходит.

При взаимодействии сульфидов металлов с серой образуются полисульфиды:



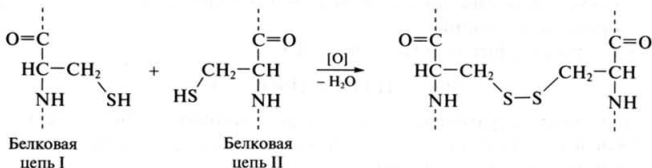
Наиболее распространены дисульфиды ($n = 2$). Они встречаются даже среди природных минералов (пирит FeS_2). Ионы S_n^{2-} представляют собой зигзагообразные цепочки из атомов серы. Если концентрированный раствор полисульфида вылить в раствор соляной кислоты, на дне сосуда образуется маслянистая жидкость, представляющая собой смесь неустойчивых полисульфанов H_2S_n :



Так же как сероводород, сульфиды и полисульфиды являются восстановителями. Большинство сильных окислителей они окисляются до сульфатов, например:



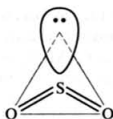
Связи $-\text{S}-\text{S}-$ (сульфидные мостики) играют важную роль в формировании структуры многих белковых молекул. Они образуются при окислении SH -групп, содержащихся в остатках одной из аминокислот — цистеина. Благодаря этим связям отдельные участки белковой цепи оказываются прочно соединенными друг с другом:



17.2.5. Кислородные соединения серы

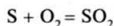
Важнейшие и наиболее устойчивые оксиды серы — это оксид серы(IV) и оксид серы(VI).

Оксид серы(IV), или *сернистый газ*, SO_2 — бесцветный газ с резким запахом. Две двойные связи и неподеленная электронная пара в окружении атома серы в молекуле SO_2 направлены к вершинам треугольника, поэтому молекула имеет угловое строение с углом между связями 119° , т. е. очень близким к 120° :

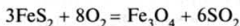


Оксид серы(IV) в промышленности производят различными способами:

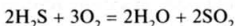
- сжиганием серы



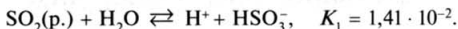
- обжигом сульфидных и полисульфидных руд



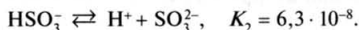
- сжиганием сероводорода



Сернистый газ хорошо растворим в воде: в 1 л H_2O при температуре 20°C растворяется 43 л SO_2 , что соответствует $\sim 1,8$ М раствору. Этот раствор называют *сернистой кислотой*, хотя молекулы H_2SO_3 в нем не обнаружены. Поэтому первую константу диссоциации H_2SO_3 определяют как константу равновесия процесса

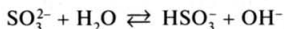


Вторая константа соответствует уравнению

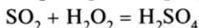
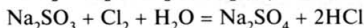
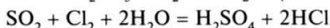
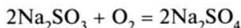


Средние соли сернистой кислоты — *сульфиты* довольно устойчивы и их можно выделить в виде кристаллов. Большинство из них, кроме солей щелочных металлов и аммония, плохо растворимы. Кислые соли — *гидросульфиты* в чистом виде не выделены.

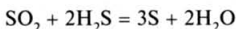
В растворах сульфит-ион гидролизует



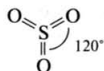
Сернистый газ и сульфиты — сильные восстановители, они окисляются до серной кислоты или ее солей кислородом воздуха, галогенами, пероксидом водорода и другими окислителями:



При взаимодействии с сероводородом сернистый газ проявляет свойства окислителя:

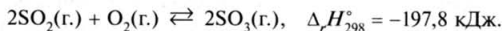


Оксид серы(VI), или *серный ангидрид*, SO_3 в газообразном состоянии состоит из молекул, имеющих форму правильного треугольника:



При температуре $44,8^\circ\text{C}$ газообразный SO_3 превращается в жидкость, которая при $16,8^\circ\text{C}$ кристаллизуется. И жидкость, и кристаллы оксида серы(VI) состоят из полимерных молекул $(\text{SO}_3)_n$.

Получают оксид SO_3 окислением сернистого газа кислородом воздуха:

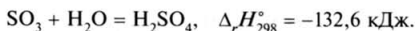


Температурная зависимость энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ этой реакции показана на рис. 17.2, а значения константы равновесия реакции при разных значениях температуры приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	25	400	700	1 000	1 400
K	$4 \cdot 10^{24}$	$2,5 \cdot 10^5$	5,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Видно, что значение $\Delta_r G^\circ$ растет, а константа равновесия уменьшается довольно быстро. Поэтому желательно проводить процесс при сравнительно низких температурах. Однако из-за высокой энергии активации при низких температурах процесс идет крайне медленно. Чтобы увеличить скорость реакции и тем самым уменьшить время достижения равновесия, процесс получения оксида SO_3 проводят с использованием катализатора — платины или оксидов некоторых переходных металлов, например V_2O_5 .

При растворении оксида серы(VI) в воде образуется серная кислота и выделяется большое количество теплоты:



Серная кислота представляет собой тяжелую (плотность $1,83 \text{ г/мл}$), вязкую, бесцветную маслянистую жидкость, замерзающую при температуре $+10,4^\circ\text{C}$. Она обладает высокой электропроводностью, которая обусловлена автопротолизом:

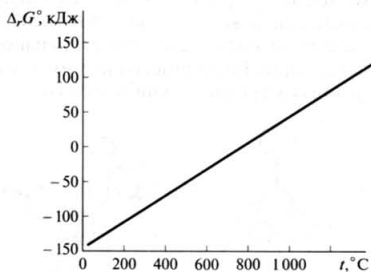
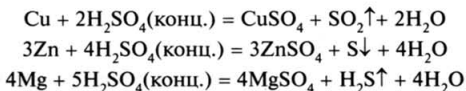


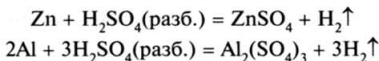
Рис. 17.2. Температурная зависимость энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

С водой серная кислота смешивается в любых пропорциях. Так же как и оксид серы(VI), серная кислота растворяется в воде с большим экзотермическим эффектом ($\Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ} = -96,8 \text{ кДж/моль}$). Поэтому чтобы избежать вскипания и разбрызгивания смеси при приготовлении растворов серной кислоты, следует добавлять не воду в кислоту, а наоборот, серную кислоту в воду. Делать это нужно медленно и при перемешивании.

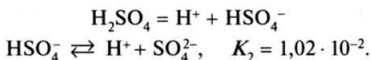
Концентрированная серная кислота обладает сильными водоотнимающими свойствами. Она обугливает многие органические вещества, обезвоживает кристаллогидраты, осушает газовые смеси. При взаимодействии с металлами концентрированная серная кислота проявляет свойства сильного окислителя, восстанавливаясь преимущественно до оксида серы(IV). Однако в зависимости от активности восстановителя, температуры и концентрации кислоты могут образовываться также свободная сера и даже сероводород:



Разбавленная серная кислота реагирует с активными металлами с выделением водорода:



Серная кислота двухосновная. По первой ступени она диссоциирует полностью, по второй — обратимо:



Соответственно, серная кислота образует два типа солей: средние — сульфаты (например, Na_2SO_4 , CuSO_4) и кислые — гидросульфаты (например, NaHSO_4 , KHSO_4). Сульфат-ион имеет тетраэдрическую форму (рис. 17.3).

Все гидросульфаты и большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Некоторые сульфаты выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов, например: пентагидрат сульфата меди, или медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; гептагидрат сульфата железа, или железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Кроме сернистой и серной кислот существует большое число других кислородсодержащих кислот серы. Большинство из них известно лишь в водных растворах, а для некоторых удалось получить только соответствующие соли.

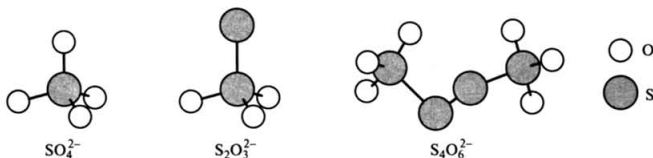
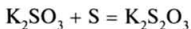


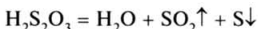
Рис. 17.3. Строение анионов SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Например, при кипячении раствора сульфита калия или сульфита натрия с порошком серы происходит образование соединений, содержащих тиосульфат-ионы $S_2O_3^{2-}$:

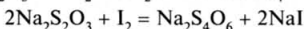
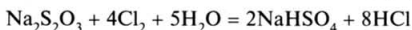


Строение тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ показано на рис. 17.3. Он представляет собой сульфат-ион, в котором один атом кислорода заменен на атом серы.

Получить тиосерную кислоту, действуя на тиосульфаты кислотой, не удается, так как она неустойчива и сразу же разлагается:

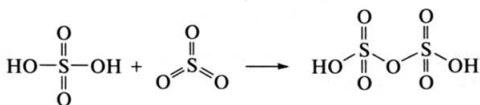


Соли тиосерной кислоты являются восстановителями. Сильными окислителями, например хлором, они окисляются до гидросульфатов, а слабыми, такими как иод, — до солей тетратионовой кислоты $H_2S_4O_6$:

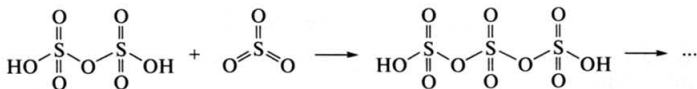


Тетратионовая кислота является представителем так называемых *политионовых кислот* общей формулы $H_2S_{n+2}O_6$. В этих кислотах, как и в сульфанах, проявляется склонность серы к образованию цепочек $-S-S-$ (см. рис. 17.3).

При растворении в серной кислоте оксида серы(VI) образуется *олеум*. Он представляет собой смесь еще одной разновидности кислородсодержащих кислот серы — *полисерных кислот*. Эти кислоты содержат цепочки $-S-O-S-$. Например, присоединение одной молекулы SO_3 к молекуле H_2SO_4 дает дисерную кислоту $H_2S_2O_7$:



еще одной молекулы — трисерную кислоту $H_2S_3O_{10}$:



При добавлении к олеуму воды все полисерные кислоты превращаются в серную кислоту.

17.3. Селен, теллур, полоний

17.3.1. Физические и химические свойства простых веществ

Селен и теллур — кристаллические вещества соответственно серого и серебристо-белого цвета. Полоний — мягкий, тяжелый, легкоплавкий, сере-

Таблица 17.2. Свойства простых веществ халькогенов

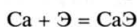
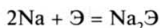
Свойство	S	Se	Te	Po
Температура плавления, °C	115,3	221	450	254
Температура кипения, °C	444,7	685	988	962
Плотность, г/см ³	2,06	4,19	6,25	9,14

бристо-серый металл. Он светится в темноте и очень сильно разогревается за счет собственного радиоактивного излучения. Некоторые физические характеристики серы, селена, теллура и полония сопоставлены в табл. 17.2.

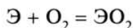
Так же как и сера, селен имеет большое число полиморфных модификаций, из которых наиболее устойчивой является серый селен. Его структура состоит из спиральных цепей $(-\text{Se}-)_n$. Теллур имеет только одну кристаллическую модификацию, аналогичную по строению серому селену.

Селен и теллур получают как побочные продукты при комплексной переработке сульфидных руд цветных металлов.

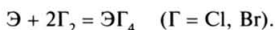
Подобно сере селен, теллур и полоний при нагревании соединяются с металлами, образуя соответственно селениды, теллуриды и полониды:



Кислородом при нагревании они окисляются до оксидов ЭO_2 :



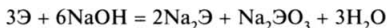
В отличие от серы окисление селена, теллура и полония хлором и бромом происходит до степени окисления +4:



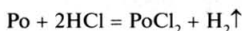
Теллур и полоний образуют даже тетраиодиды:



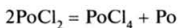
В горячих водных растворах щелочей селен и теллур диспропорционируют подобно сере:



Как и другие неметаллы, селен и теллур не взаимодействуют с разбавленными кислотами. Полоний медленно растворяется в разбавленной соляной кислоте, вытесняя водород:

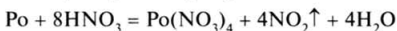
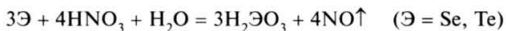


Гидратированный ион Po^{2+} окрашен в розовый цвет. Под воздействием собственной радиации розовый хлорид PoCl_2 превращается в желтый PoCl_4 :



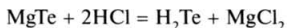
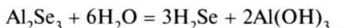
Сильная радиоактивность полония отражается на устойчивости всех его соединений: они быстро разлагаются. Полониевые соли органических кислот в процессе получения обугливаются. Даже стеклянная посуда, в которой хранят соединения полония, становится хрупкой, в ней появляются трещины.

Концентрированная азотная кислота окисляет селен и теллур до кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, а полоний — до соли $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$:

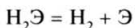


17.3.2. Соединения селена и теллура с водородом

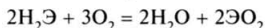
Селеноводород и теллуrowодород получают, действуя на селениды и теллуриды водой или разбавленной соляной кислотой:



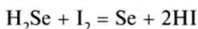
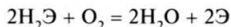
В обычных условиях они представляют собой газы, ядовитые¹, с неприятным запахом. Свойства селеноводорода и теллуrowодорода в сравнении со свойствами воды и сероводорода представлены в табл. 17.3 и на рис. 17.4. Аномальные свойства воды, как неоднократно отмечалось, объясняются образованием водородных связей, а изменение свойств остальных водородных соединений при движении по группе сверху вниз происходит вполне закономерно. Селеноводород и теллуrowодород имеют положительные энтальпии образования и энергии Гиббса образования (см. табл. 17.3), поэтому селеноводород разлагается при небольшом нагревании, а теллуrowодород — уже при комнатной температуре:



При поджигании водородные соединения селена и теллура сгорают с образованием оксидов ЭO_2 :



В водных растворах селеноводород и теллуrowодород являются более сильными восстановителями, чем сероводород (табл. 17.4) и легко окисляются кислородом воздуха и другими окислителями (галогенами, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) до простых веществ:



Селеноводородная кислота, так же как и сероводородная, образует два ряда солей: средние — селениды (Na_2Se , CuSe , Ag_2Se) и кислые — гидроселениды

¹ Предельно допустимая концентрация селеноводорода в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³.

Таблица 17.3. Свойства водородных соединений элементов 16-й группы

Свойство	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Температура плавления, °C	0	-85,6	-65,7	-51,0
Температура кипения, °C	100	-60,3	-45,5	-1,8
Энергия связи, кДж/моль	421,8	381	276	238
Угол Н—Э—Н, °	104,5	92	91	90
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-285,8	-20,9	33,5	99,7
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-237,2	-33,8	19,7	85,1

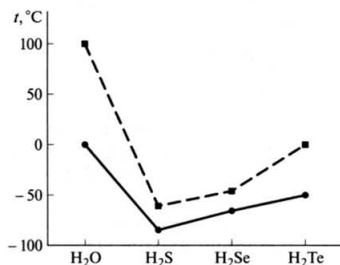


Рис. 17.4. Температуры плавления и кипения водородных соединений элементов 16-й группы

(NaHSe). Из солей теллуридоводородной кислоты известны только средние соли — теллуриды (Na₂Te, ZnTe).

Селен и теллур, так же как и сера, образуют полиселениды M₂Se_n и полителлуриды M₂Te_n:

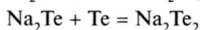
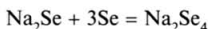
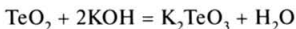
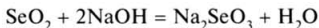


Таблица 17.4. Свойства водных растворов соединений H₂Э элементов 16-й группы

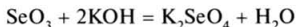
Свойство	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Константа диссоциации:			
K_1	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
K_2	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $\text{Э} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Э}$	+0,142	-0,399	-0,793

17.3.3. Кислородные соединения селена, теллура и полония

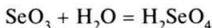
Оксиды селена и теллура состава ЭO_2 и ЭO_3 представляют собой твердые вещества. Это — кислотные оксиды, они взаимодействуют с растворами щелочей. Оксиды SeO_2 и TeO_2 образуют соответственно соли селенистой H_2SeO_3 и теллуристой H_2TeO_3 кислот:



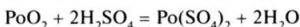
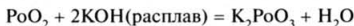
оксиды SeO_3 и TeO_3 — соли селеновой H_2SeO_4 и теллуровой H_6TeO_6 кислот:



В воде с образованием кислот хорошо растворяются только оксиды селена:

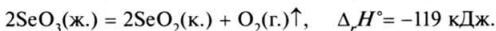


Оксид полония(IV) PoO_2 проявляет амфотерные свойства. Он реагирует с расплавами щелочей и растворами кислот:

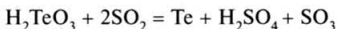
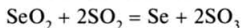


Оксид полония(VI) PoO_3 и соответствующий ему гидрат $\text{PoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по свойствам близки к аналогичным соединениям теллура, но кислотные свойства у них выражены слабее.

Оксид селена(VI) термодинамически менее устойчив, чем оксид селена(IV), поэтому при нагревании выше 180°C он разлагается:



Для оксидов ЭO_2 и кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ характерны как восстановительные, так и окислительные свойства с преобладанием последних. При взаимодействии с оксидом серы(IV), у которого, наоборот, восстановительные свойства сильнее окислительных, протекают реакции



Для того чтобы окислить кислородные соединения селена(IV) и теллура(IV) до состояния +6, требуются сильные окислители:

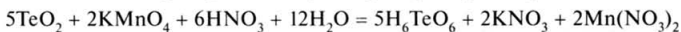
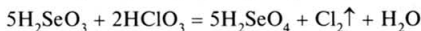
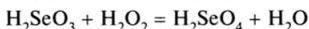


Таблица 17.5. Свойства кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_3$

Свойство	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
Константа диссоциации:			
K_1	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$\text{H}_2\text{ЭО}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Э} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449	+0,741	+0,529

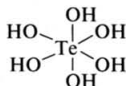
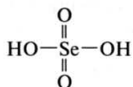
В отличие от сернистой кислоты селенистая и теллуристая¹ кислоты относительно устойчивы и могут быть выделены в чистом виде. Их свойства сопоставлены со свойствами сернистой кислоты в табл. 17.5.

Видно, что сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ ослабевает, а наиболее сильными окислительными свойствами обладает кислота H_2SeO_3 .

Кислородные кислоты селена и теллура в степени окисления +6 отличаются друг от друга как по строению, так и по свойствам.

Селеновая кислота H_2SeO_4 очень похожа на серную (табл. 17.6). Она полностью диссоциирует по первой ступени и имеет практически такую же константу диссоциации по второй ступени, что и серная кислота. Подобно серной кислоте она присоединяет оксид SeO_3 и образует полиселеновые кислоты.

Структура иона SeO_4^{2-} , так же как и иона SO_4^{2-} , тетраэдрическая, в то время как в молекуле H_6TeO_6 атом теллура находится в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода:



Константы диссоциации кислоты H_6TeO_6 (см. табл. 17.6) свидетельствуют о том, что это — очень слабая кислота, которая не может быть полностью нейтрализована и образует только кислые соли.

Очевидно, что в 16-й группе мы наблюдаем такую же закономерность, как и в 17-й группе. Кислородные кислоты хлора и брома (HClO_4 и HBrO_4) в степени окисления +7 являются сильными кислотами, а соответствующая этой же степени окисления ортоиодная кислота имеет другое строение (H_5IO_6) и является слабой.

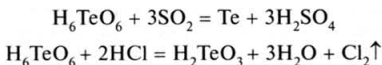
По окислительной способности селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_6TeO_6 кислоты практически не уступают друг другу и являются намного более сильными окислителями, чем серная кислота (см. табл. 17.6).

¹ Теллуристая кислота менее устойчива, чем селенистая.

Таблица 17.6. Свойства кислот H_2EO_4

Свойство	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6
Константа диссоциации:			
K_1	—	—	$2,0 \cdot 10^{-8}$
K_2	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
K_3	—	—	$\sim 3 \cdot 10^{-15}$
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$\text{EO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{EO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172	+1,151	+1,02
$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{TeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	+1,12

Например, под воздействием оксида SO_2 теллуровая кислота восстанавливается до свободного теллура, а при взаимодействии с более слабым восстановителем HCl — до H_2TeO_3 :



17.4. Применение и биологическая роль

Применение. Наибольшее применение среди халькогенов находит сера. В основном серу используют для получения серной кислоты. Последняя в свою очередь является сырьем для производства удобрений, моющих веществ, красителей и т. д. Оксид серы(IV) применяют как хладагент, заменяющий вредные фреоны. Сульфиты — важные реагенты в производстве бумаги. Чистую серу применяют в процессе вулканизации резины и как лекарство.

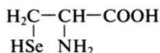
Селен используют в качестве добавки к нержавеющей стали, в производстве резины и натурального каучука, при получении цветных стекол. Кроме того, селен применяют как светочувствительный материал в копировальных машинах и лазерных принтерах. Теллур добавляют к сплавам. В некоторых процессах оксид теллура(IV) применяют в качестве катализатора.

В случае полония применение находит наиболее доступный из изотопов ^{210}Po , период полураспада которого 138 сут. Он служит источником энергии на космических станциях и спутниках. В научных исследованиях изотоп ^{210}Po используют как источник α -излучения.

Биологическая роль. Сера — один из наиболее биологически важных элементов. Она входит в состав белков и жизненно необходима растениям, животным и человеку (суточная потребность человека в сере около 4—5 г).

Селен входит в состав активных центров нескольких ферментов: формилатдегидрогеназы, глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы. В больших дозах селен токсичен.

В активном центре глутатионпероксидазы содержится остаток аминокислоты селеноцистеина



Этот фермент вместе с белком глутатионом защищает клетки от разрушающего действия органических пероксидов ROOH и пероксида водорода H_2O_2 .

Теллур обнаружен в живых организмах, но его биологическая роль до сих пор не выяснена. Известно лишь, что введение в организм избытка теллура приводит к ингибированию ряда ферментов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите характерные для халькогенов степени окисления. Приведите примеры соединений халькогенов в этих степенях окисления.
2. Какой из халькогенов наиболее распространен в природе?
3. Приведите примеры реакций, в которых элементарная сера свою степень окисления: а) понижает; б) повышает; в) одновременно и повышает, и понижает (диспропорционирует).
4. Какие процессы последовательно происходят при нагревании серы?
5. Напишите формулы соединений серы: а) с кислородом; б) водородом; в) галогенами; г) железом.
6. Как изменяются в ряду водородных соединений халькогенов: а) термическая устойчивость; б) кислотные свойства; в) восстановительные свойства?
7. Каков химический состав сероводородной воды? Какие соли можно получить при ее нейтрализации?
8. Какая среда характерна для растворов сульфидов щелочных металлов? Ответ поясните, напишите уравнения реакций.
9. Выделится ли осадок при пропускании сероводорода через растворы: а) хлорида меди(II); б) нитрата марганца(II); в) сульфата железа(II); г) нитрата серебра(I)? Ответ поясните.
10. Приведите примеры соединений, в которых проявляется склонность атомов серы к образованию цепочек.
11. Какую геометрическую форму имеют молекулы сернистого газа и серного ангидрида?
12. Расположите перечисленные кислоты в порядке убывания их силы: а) теллуровая кислота, серная кислота, селеновая кислота; б) селенистая кислота, теллуристая кислота, сернистая кислота.
13. Расположите перечисленные кислоты в порядке убывания их окислительных свойств: а) теллуровая кислота, серная кислота, селеновая кислота; б) селенистая кислота, теллуристая кислота, сернистая кислота.
14. Сравните серную и сернистую кислоты: а) по силе; б) окислительной способности; в) возможности получения в виде индивидуального вещества.

18.1. Общая характеристика

К элементам 15-й группы¹ Периодической системы относят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьму Sb и висмут Bi. Атомы этих элементов имеют два электрона на *s*-орбитали и три электрона на *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. Поэтому для них характерны положительные степени окисления +3 и +5, хотя соединения висмута(V) немногочисленны и малоустойчивы. Азот может проявлять и другие положительные степени окисления; например, +1, +2, +4. В соединениях с менее электроотрицательными элементами азоту, фосфору и мышьяку приписывают степень окисления –3.

Некоторые свойства атомов элементов 15-й группы представлены в табл. 18.1. Из приведенных данных видно, что радиусы атомов от азота к висмуту возрастают, а энергии ионизации и электроотрицательности уменьшаются. Азот, фосфор и мышьяк являются элементами-неметаллами, сурьма занимает промежуточное положение между неметаллами и металлами, висмут — металл.

Таблица 18.1. Свойства атомов элементов 15-й группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Ковалентный радиус атома, пм	74	110	140	160	190
Энергия ионизации I_1 , эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,29
Сродство к электрону, эВ	–0,10	0,75	0,81	1,07	0,95
Электроотрицательность	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02

Азот и фосфор — элементы средней распространенности. Большая часть азота находится в атмосфере Земли в виде простого вещества N_2 (78 об. %). Основные минералы, содержащие азот, это нитраты — чилийская селитра $NaNO_3$ и индийская селитра KNO_3 . Вероятно, они являются продуктами разложения растительных и животных останков в отсутствие влаги. Фосфор присутствует в земной коре в основном в виде фосфатов. Наибольшее промышленное значение из них имеют минералы группы апатитов, общая формула которых $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ ($X = F, Cl, OH$).

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа V группы (или VA подгруппа).

Мышьяк, сурьма и висмут — малораспространенные элементы. Они встречаются в природе преимущественно в виде сульфидов; например, аурипигмент As_2S_3 , арсенопирит FeAsS , сурьмяный блеск Sb_2S_3 , висмутовый блеск Bi_2S_3 .

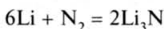
18.2. Азот

18.2.1. Физические и химические свойства азота

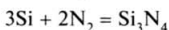
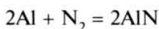
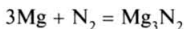
При стандартных условиях азот — бесцветный газ, состоящий из молекул N_2 . Взаимодействия между молекулами слабые, поэтому температура плавления и температура кипения азота очень низкие ($-209,9$ и $-195,8^\circ\text{C}$ соответственно).

Энергетическая диаграмма молекулы азота представлена на рис. 18.1. Шесть электронов на связывающих орбиталях обеспечивают кратность связи в молекуле N_2 равную 3, высокую прочность ($945,4$ кДж/моль) и сравнительно малую длину (110 пм) химической связи.

При комнатной температуре азот химически инертен и реагирует только с литием



Взаимодействие с другими элементами — бериллием, магнием, щелочно-земельными металлами, некоторыми переходными металлами (Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo), а также с бором, алюминием, кремнием и германием происходит при нагревании:



Образующиеся соединения называют *нитридами*.

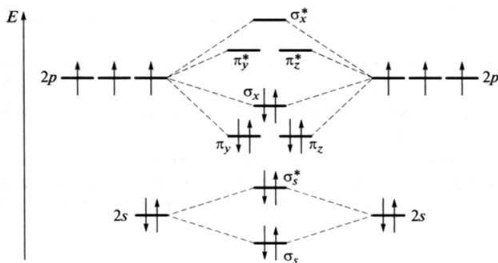
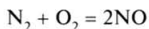
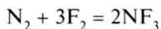
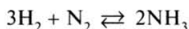


Рис. 18.1. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы N_2

Реакции азота с кислородом и фтором идут при температуре выше 1 000 °С или в электрическом разряде:



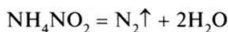
С водородом азот взаимодействует обратимо:



18.2.2. Получение азота

В промышленности азот получают так же, как кислород, — сжижением и последующим разделением воздуха.

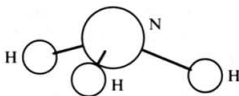
В лабораторных условиях азот можно получить термическим разложением нитрита аммония



18.2.3. Соединения азота с водородом

Наиболее важными соединениями азота с водородом являются аммиак и гидразин.

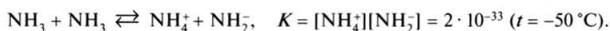
Аммиак NH_3 — это бесцветный ядовитый газ с резким запахом. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе составляет 0,04 мг/м³. Наличие у атома азота неподеленной электронной пары определяет геометрическое строение молекулы NH_3 — тригональная пирамида с углом Н—N—Н 107,3°, близким к тетраэдрическому 109,5°:



Молекула NH_3 полярная, ее дипольный момент равен 1,46 Д.

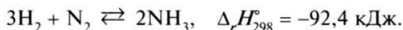
Между молекулами NH_3 образуются водородные связи, влияние которых, как указывалось в подразд. 10.2, проявляется в аномально высоких температурах плавления (–77,8 °С) и кипения (–33,4 °С) аммиака по сравнению с водородными соединениями других элементов группы, а также в том, что аммиак очень легко сжижается даже при комнатной температуре под действием сравнительно небольшого давления (~8,5 атм), а при испарении поглощает большое количество теплоты¹.

Жидкий аммиак используют как неводный растворитель. Реакция автопротолиза аммиака практически не протекает, так как константа равновесия этого процесса очень мала:



¹ На этом основано применение аммиака в качестве хладагента в холодильных машинах.

Мировое промышленное производство аммиака превышает 120 млн т в год. Получают его по реакции, которую называют *химическим связыванием азота*:

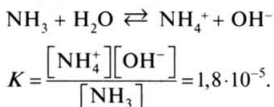


Согласно принципу Ле Шателье смещению равновесия такого процесса в сторону продукта способствует понижение температуры и повышение давления. Однако при низких температурах скорость реакции азота с водородом очень мала и равновесие устанавливается медленно. Поэтому синтез аммиака проводят в присутствии катализатора.

В качестве катализатора, который позволяет осуществлять процесс с заметной скоростью при температуре порядка 400—500 °С, используют железо. Для увеличения выхода аммиака реакцию проводят под давлением 150—300 атм.

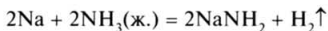
Аммиак хорошо растворим в воде, особенно в холодной. При температуре 0 °С 1 л воды поглощает 52,5 моля NH_3 , при 20 °С — 29,2 моля. Из кипящих водных растворов аммиак полностью улетучивается.

Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию благодаря протолитическому равновесию:

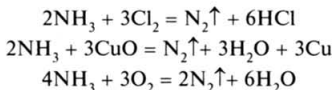


При составлении уравнений с участием водных растворов аммиака часто используют условную формулу гидроксида аммония NH_4OH . В действительности молекул NH_4OH не существует.

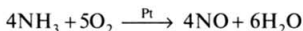
Кислотных свойств водные растворы аммиака не проявляют. Однако жидкий аммиак при взаимодействии с щелочными металлами ведет себя как очень слабая кислота, образуя *амиды*:



Аммиак проявляет свойства восстановителя и почти всегда окисляется до простого вещества N_2 :

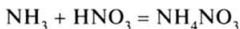


Реакция с кислородом в присутствии платинового катализатора протекает с более глубоким окислением аммиака до оксида азота(II):



Этот процесс используют в промышленном производстве азотной кислоты.

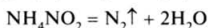
Взаимодействуя с кислотами, аммиак образует соли аммония NH_4^+ :



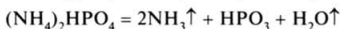
Соли аммония по растворимости похожи на соли натрия и калия. Из-за слабости основных свойств аммиака в растворах солей аммония происходит гидролиз иона NH_4^+ :



При нагревании соли аммония разлагаются. Их разложение (термолиз) может протекать как внутримолекулярное окисление-восстановление, если в анионе соли присутствует атом, способный понизить свою степень окисления, например хром(VI), сера(VI), азот(III), азот(V). Ион NH_4^+ при этом восстанавливается до молекулярного азота:



Если в составе аниона соли аммония такого элемента нет, термолиз идет с выделением аммиака:

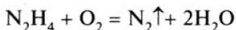


Гидразин N_2H_4 при обычных условиях представляет собой дымящую, бесцветную жидкость с запахом, похожим на запах аммиака. Получают гидразин действием на аммиак щелочного раствора гипохлорита натрия:

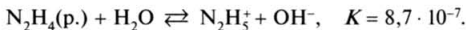


Несмотря на положительную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ = 149,2$ кДж/моль), гидразин кинетически устойчив. Реакция его разложения на простые вещества имеет высокую энергию активации, поэтому происходит крайне медленно.

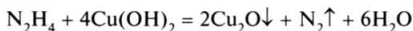
Как и аммиак, гидразин сгорает на воздухе с образованием азота:



и отщепляет протон от молекул воды с образованием иона гидразония N_2H_5^+ :



Как основание гидразин слабее аммиака. Гидразин и соли гидразония являются более сильными восстановителями, чем аммиак. Они окисляются до молекулярного азота даже слабыми окислителями:



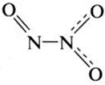
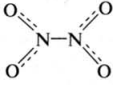
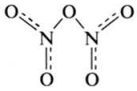
Еще одно родственное аммиаку и гидразину соединение азота — *гидроксиламин* NH_2OH . При взаимодействии с водой гидроксиламин также присоединяет протон, однако его основные свойства слабее, чем у аммиака и гидразина:



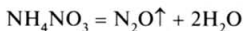
18.2.4. Кислородные соединения азота

Свойства и строение оксидов азота представлены в табл. 18.2. Все оксиды азота термодинамически неустойчивы, многие из них разлагаются при нагревании.

Таблица 18.2. Свойства оксидов азота

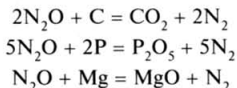
Формула оксида	Физические свойства	Структурная формула	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
N_2O	Бесцветный газ; $t_{\text{пл}} = -91^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -88,5^\circ\text{C}$	$\text{N} \equiv \text{N}^+ = \text{O}^-$	104,1
NO	Бесцветный газ; $t_{\text{пл}} = -163,7^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -151,8^\circ\text{C}$	$\text{N} \equiv \text{O}$	86,6
N_2O_3	Неустойчив; $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -40^\circ\text{C}$; в твердом состоянии голубой, в жидком — синий		140,5
NO_2	Бурый газ		51,5
N_2O_4	Бесцветный газ; $t_{\text{пл}} = -11,2^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 21,2^\circ\text{C}$		98,4
N_2O_5	Бесцветные кристаллы; температура возгонки 33°C		114,1

Оксид азота(I) N_2O^1 можно получить термическим разложением нитрата аммония:



¹ Часто встречается тривиальное название оксида N_2O — закись азота.

При повышенной температуре оксид N_2O проявляет окислительные свойства. В атмосфере оксида азота(I) горят уголь, фосфор, магний и другие вещества:

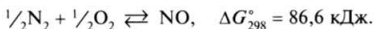


Оксид азота(II), или *монооксид азота*, NO выделяется при действии разбавленной азотной кислоты на медь:



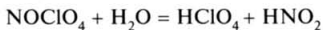
В промышленности оксид NO получают как промежуточное соединение в производстве азотной кислоты.

Из простых веществ получить оксид NO трудно, так как энтальпийный фактор реакции его образования неблагоприятен ($\Delta H_{298}^\circ = 90,2$ кДж), а изменение энтропии хоть и положительное, но очень мало: $\Delta S_{298}^\circ = 8,35$ Дж/К (см. подразд. 2.10):

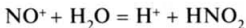


Самопроизвольными такие процессы могут быть только при высоких температурах. Для данной реакции эти температуры настолько велики, что в этих условиях молекулы N_2 , O_2 , NO не существуют.

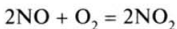
Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы NO приведена на рис. 9.18, б. Один из электронов находится на разрыхляющей π -орбитали, поэтому молекула NO может довольно легко его терять, образуя нитрозил-ион NO^+ . Нитрозил-ион входит в состав некоторых солей, например $NOHSO_4$, $NOCIO_4$. В водных растворах такие соли полностью гидролизуются:



или в ионном виде:

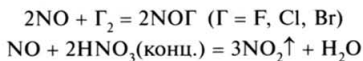


Оксид азота(II) легко реагирует с кислородом воздуха с образованием бурого оксида азота(IV):



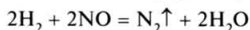
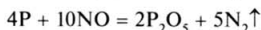
Окисление оксида азота(II) протекает как реакция третьего порядка; ее кинетическое уравнение: $r = kC_{NO}^2C_{O_2}$. Реакция необычна тем, что ее скорость уменьшается с ростом температуры.

Галогенами (кроме иода), дихроматом калия, перманганатом калия, концентрированной азотной кислотой оксид азота(II) окисляется до производных азота в степени окисления +3, +4, +5:

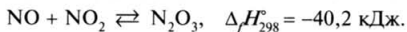




Восстанавливается оксид азота(II) NO преимущественно до азота N_2 :

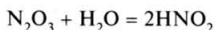


Оксид азота(III), или *триоксид диазота*, *азотистый ангидрид*, N_2O_3 можно получить охлаждением смеси оксидов NO и NO_2 :

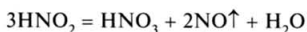


Охлаждение необходимо, так как при комнатной температуре равновесие этой экзотермической реакции смещено влево ($K = 0,5$).

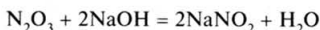
С водой оксид азота(III) взаимодействует с образованием *азотистой кислоты* HNO_2 :



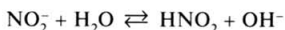
Азотистая кислота довольно слабая ($K = 6,9 \cdot 10^{-4}$) и устойчива только в водных растворах. При повышении температуры азотистая кислота диспропорционирует:



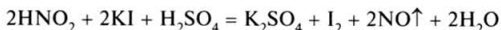
Соли азотистой кислоты — *нитриты* образуются при растворении оксида N_2O_3 в щелочи:



Нитриты термически более устойчивы, чем азотистая кислота. Большинство из них хорошо растворимо в воде. Вследствие гидролиза среда водных растворов нитритов щелочная:



Азотистая кислота и ее соли обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, с преобладанием первых. Восстанавливаются они чаще всего до оксида азота(II), например:



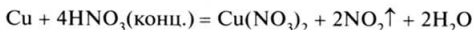
окисляются до нитрат-ионов:



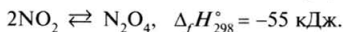
Оксид азота(IV), или *диоксид азота*, NO_2 в лаборатории получают термическим разложением нитрата свинца(II):



или взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой:

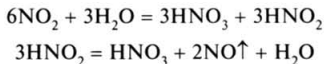


Оксид азота(IV) димеризуется с образованием N_2O_4 :

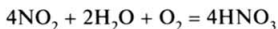


Реакция димеризации оксида азота(IV) экзотермическая, поэтому при охлаждении ее равновесие смещается вправо, а при нагревании — влево. За смещением равновесия легко наблюдать, так как оксид NO_2 окрашен в бурый цвет, а оксид N_2O_4 — бесцветный.

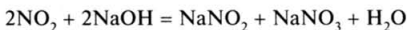
При растворении оксида NO_2 в воде образуются две кислоты — азотная и неустойчивая азотистая, которая диспропорционирует с образованием NO и HNO_3 :



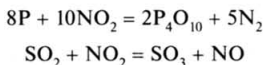
Оксид азота(II) в свою очередь быстро окисляется кислородом воздуха до оксида NO_2 , поэтому суммарно весь процесс можно описать так:



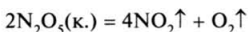
При растворении оксида NO_2 в щелочах образуются соли азотной и азотистой кислот, которые устойчивее, чем HNO_2 :



В данной реакции оксид азота(IV) диспропорционирует, т. е. одновременно проявляет и окислительные, и восстановительные свойства, хотя в большей степени для него характерна окислительная способность:

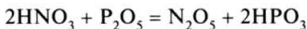


Оксид азота(V), или *пентаоксид диазота*, *азотный ангидрид*, N_2O_5 — неустойчивое соединение, которое медленно разлагается уже при комнатной температуре:

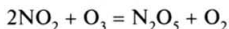


Нагревание заметно ускоряет этот процесс.

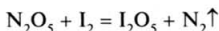
Получают оксид N_2O_5 обезвоживанием соответствующей ему азотной кислоты HNO_3 оксидом фосфора(V):



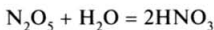
или окислением оксида NO_2 озоном:



Оксид N_2O_5 обладает сильными окислительными свойствами; даже такой слабый восстановитель, как иод, он переводит в I_2O_5 :

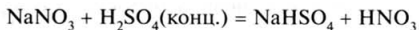


Взаимодействуя с водой, оксид азота(V) дает *азотную кислоту* HNO_3 :



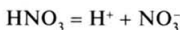
При кипячении раствора азотной кислоты можно отогнать часть воды и повысить концентрацию HNO_3 до 68,5 мас. %. Такой раствор называют *концентрированной азотной кислотой*.

Безводная азотная кислота, которую называют *дымящей*, может быть получена действием концентрированной серной кислоты на нитраты:

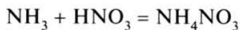
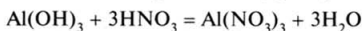
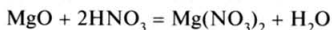


Дымящая азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 84°C .

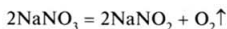
Азотная кислота является сильной кислотой и диссоциирует необратимо:



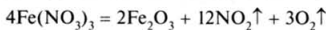
При взаимодействии с основными оксидами, гидроксидами и аммиаком азотная кислота образует хорошо растворимые в воде соли — *нитраты*, например:



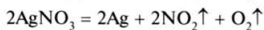
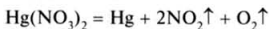
При нагревании нитраты довольно легко разлагаются. Нитраты щелочных металлов при этом дают нитриты и кислород:



Нитраты менее активных металлов при термическом разложении образуют оксиды этих металлов, диоксид азота и кислород:



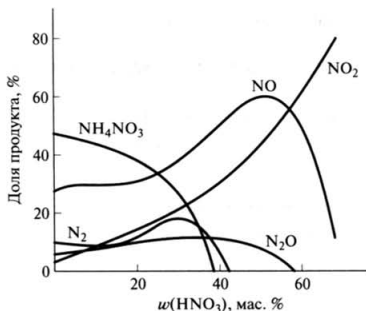
Нитраты неактивных металлов, например золота и ртути, распадаются с образованием свободных металлов, диоксида азота и кислорода:



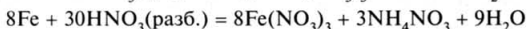
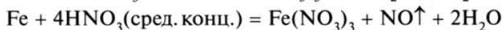
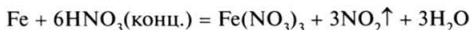
Азотная кислота — сильный окислитель. Она взаимодействует с большинством металлов, за исключением Au, Pt, Rh, Ru, Ir. Некоторые металлы (Al, Cr, Fe, Pb) пассивируются безводной (дымящей) азотной кислотой, но взаимодействуют с ее растворами.

Восстановление азотной кислоты может происходить до NO_2 , NO, N_2O , N_2 и NH_4NO_3 . Обычно образуется смесь нескольких веществ, причем доля каждого из них в продуктах реакции зависит от концентрации азотной кислоты, природы восстановителя и температуры. Например, при взаимодействии железа с концентрированными растворами азотной кислоты образуется преимущественно оксид NO_2 , с растворами средних концентраций — смесь оксидов NO и NO_2 , а с разбавленными растворами — нитрат аммония NH_4NO_3 и оксид NO (рис. 18.2).

Рис. 18.2. Продукты восстановления азотной кислоты железом

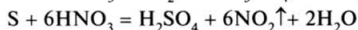
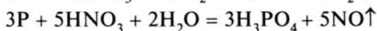


При составлении уравнений реакций записывают только преобладающий продукт, например:



Чем меньше стандартный электродный потенциал металла, тем сильнее его восстановительная активность и тем больше в смеси продуктов восстановления азотной кислоты доля соединений азота в низших степенях окисления (N_2O , N_2 , NH_4NO_3).

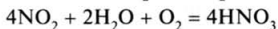
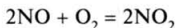
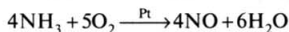
При нагревании концентрированная азотная кислота окисляет большинство неметаллов до соответствующих им оксидов или кислородсодержащих кислот, например:



Некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, можно растворить в *царской водке*, которая представляет собой смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 по объему. В данном случае реакция становится возможной благодаря образованию устойчивых хлоридных комплексов металла:



Промышленное производство азотной кислоты осуществляют в огромных масштабах. В настоящее время азотную кислоту производят из аммиака в три этапа:



18.3. Фосфор

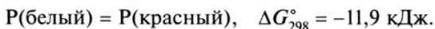
18.3.1. Физические и химические свойства фосфора

Второй элемент 15-й группы — фосфор. Он существует в виде различных аллотропных форм, среди которых наиболее изучены белый, красный и черный фосфор. За стандартное состояние элемента фосфора выбран белый фосфор.

Все модификации фосфора возгоняются с образованием паров, состоящих из тетраэдрических молекул P_4 :



Из таких же молекул состоит кристаллический *белый фосфор*. Он нерастворим в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 , бензоле C_6H_6 , жидких NH_3 и SO_2 . Белый фосфор сильно ядовит, поэтому работа с ним требует осторожности. Даже в обычных условиях белый фосфор постепенно переходит в более устойчивую модификацию — *красный фосфор*:



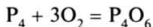
При нагревании или на свету этот процесс ускоряется.

Черный фосфор термодинамически еще более устойчив, чем красный ($\Delta G_{298}^\circ = -33,4 \text{ кДж}$). Получают его нагреванием белого фосфора под давлением более 12 000 атм.

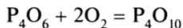
Красный фосфор и черный фосфор имеют атомную структуру. Они не растворяются ни в воде, ни в органических растворителях, не токсичны и при нагревании возгоняются без плавления.

Химическая активность аллотропных форм фосфора разная. Наибольшей реакционной способностью обладает белый фосфор. Он, например, самовоспламеняется на воздухе при небольшом нагревании, трении или ударе, в то время как для поджигания красного фосфора его необходимо нагреть выше 240°C , а черного — выше 400°C .

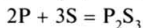
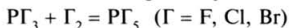
В результате взаимодействия белого фосфора с кислородом воздуха при обычной температуре образуется оксид фосфора(III) P_4O_6 :

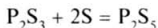


а в избытке кислорода и при горении — оксид фосфора(V):

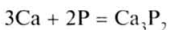
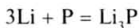


Точно так же в реакциях с галогенами и серой образуются производные фосфора(III), а в избытке галогенов и серы — фосфора(V):

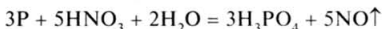




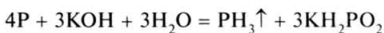
При нагревании с металлами фосфор образует фосфи́ды:



Азотная кислота окисляет фосфор до ортофосфорной кислоты:



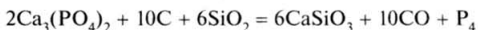
В теплом растворе щелочи белый фосфор диспропорционирует с образованием фосфина и гипофосфитов — солей фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 , например:



Другие модификации фосфора с щелочами не реагируют.

18.3.2. Получение фосфора

В промышленности фосфор получают, восстанавливая фосфат кальция углем. Процесс проводят при температуре 1400—1500 °С:

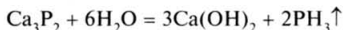


В результате этой реакции образуются пары фосфора, конденсация которых дает белый фосфор. Длительным нагреванием белый фосфор переводят в неядовитый красный фосфор.

18.3.3. Соединения фосфора с водородом

Наиболее устойчивое соединение фосфора с водородом — *фосфин* PH_3 . Кроме фосфина в индивидуальном состоянии выделены гидриды P_2H_4 и P_3H_5 .

Получают фосфин PH_3 диспропорционированием белого фосфора в сильнощелочной среде (см. подразд. 18.3.1) или гидролизом фосфидов металлов:



Фосфин представляет собой бесцветный газ, гораздо более ядовитый, чем аммиак. Его молекула, как и молекула аммиака, имеет пирамидальное строение. Из сравнения дипольных моментов молекул PH_3 (0,58 Д) и NH_3 (1,46 Д) следует, что связи P—H менее полярные, чем связи N—H, поэтому молекулы фосфина в отличие от молекул аммиака не образуют водородные связи. Вследствие этого фосфин имеет гораздо более низкие, чем аммиак, температуры плавления и кипения (рис. 18.3) и плохо растворяется в воде (~ 0,01 моля в 1 л H_2O при температуре 20 °С).

Водные растворы фосфина нейтральные, поскольку он практически не способен отщеплять протоны от молекул воды:

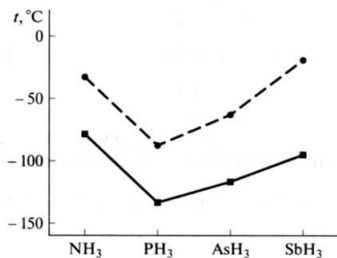
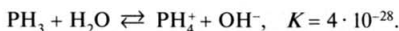
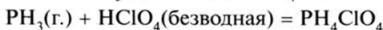


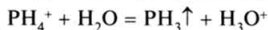
Рис. 18.3. Температуры плавления (сплошная линия) и кипения (пунктирная линия) водородных соединений элементов 15-й группы



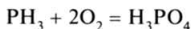
Однако в отсутствие влаги фосфин взаимодействует с наиболее сильными кислотами, такими как хлорная HClO_4 и иодоводородная HI , проявляя свойства основания. В результате этих реакций образуются соли *фосфония* PH_4^+ :



При взаимодействии с водой соли фосфония полностью гидролизуются:

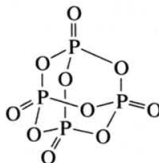
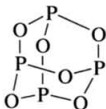


Фосфин — гораздо более сильный восстановитель, чем аммиак. При нагревании до 150°C он самопроизвольно воспламеняется на воздухе без поджигания:



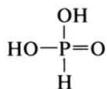
18.3.4. Кислородные соединения фосфора

Фосфор образует два оксида состава P_4O_6 и P_4O_{10} :

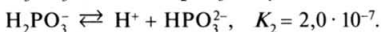


Оксид фосфора(III), или *фосфористый ангидрид*, P_4O_6 представляет собой мягкое белое кристаллическое вещество, которое плавится при температуре $23,8^\circ\text{C}$. При взаимодействии с холодной водой он образует *фосфористую кислоту* H_3PO_3 :





В молекуле H_3PO_3 только два атома водорода из трех связаны с кислородом, поэтому кислота диссоциирует по двум ступеням¹:

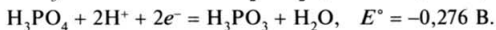
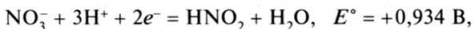


При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:

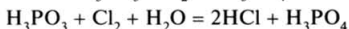
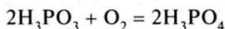


Как двухосновная кислота H_3PO_3 образует средние соли — *фосфиты* (Na_2HPO_3) и кислые соли — *гидрофосфиты* (NaH_2PO_3).

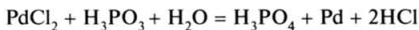
Сравнение стандартных электродных потенциалов реакций



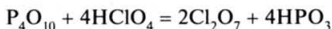
показывает, что у фосфористой кислоты в отличие от азотистой преобладают восстановительные свойства. Кислородом воздуха и галогенами фосфористая кислота легко окисляется до ортофосфорной кислоты H_3PO_4 :



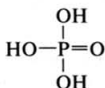
Фосфористая кислота восстанавливает многие металлы из растворов их солей:



Оксид фосфора(V), или *фосфорный ангидрид*, P_4O_{10} представляет собой белое кристаллическое вещество. Он очень гигроскопичен, поэтому его применяют как обезвоживающее средство для осушения газов, органических растворителей и т.д. Способность оксида P_4O_{10} отнимать воду у кислот используют для получения оксидов, которые невозможно синтезировать из простых веществ, например:

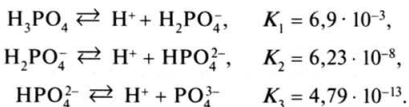


При взаимодействии с водой оксид фосфора(V) дает различные фосфорные кислоты, состав которых зависит от условий протекания реакции. Простейшим представителем фосфорных кислот является *ортофосфорная кислота* H_3PO_4 :

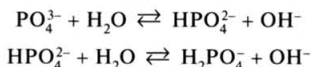


¹ Чтобы подчеркнуть двухосновность кислоты, ее формулу часто записывают так: $\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$.

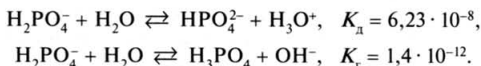
Ортофосфорная кислота — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В водных растворах она диссоциирует по трем ступеням с образованием дигидрофосфат-, гидрофосфат- и фосфат-ионов:



Фосфорная кислота образует средние соли — *фосфаты* (K_3PO_4) и два типа кислых солей — *гидрофосфаты* (K_2HPO_4) и *дигидрофосфаты* (KH_2PO_4). Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов растворимы только соли щелочных металлов (кроме солей лития) и аммония. Водные растворы фосфатов и гидрофосфатов вследствие гидролиза имеют щелочную среду:



Среда растворов дигидрофосфатов кислая, так как константа диссоциации¹ иона H_2PO_4^- много больше константы его гидролиза:



Смесь растворов солей фосфорной кислоты — дигидрофосфатов и гидрофосфатов — представляет собой *фосфатную буферную систему*. Она существует в крови человека и вместе с другими буферными системами (гидрокарбонатной и белковой) поддерживает постоянное значение pH крови, равное 7,4.

Можно рассчитать, чему равно отношение концентраций ионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в крови, используя формулу (см. подразд. 6.8):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}.$$

Поскольку $C_{\text{к}} = C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, $C_{\text{с}} = C(\text{HPO}_4^{2-})$, можно записать

$$7,4 = 7,2 - \lg [C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)/C(\text{HPO}_4^{2-})],$$

откуда

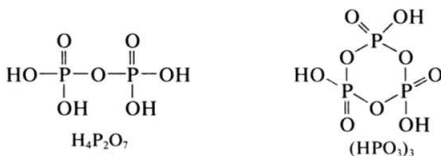
$$\begin{aligned} \lg [C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)/C(\text{HPO}_4^{2-})] &= -0,2, \\ C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)/C(\text{HPO}_4^{2-}) &= 10^{-0,2} = 0,63. \end{aligned}$$

Концентрация ионов H_2PO_4^- в крови в 1,6 раза меньше концентрации ионов HPO_4^{2-} .

Фосфат-ионы имеют тетраэдрическое строение. При дегидратации ортофосфорной кислоты или при добавлении к ней оксида фосфора(V) тетраэдры

¹ Процесс диссоциации записан как протолитическое равновесие.

$[\text{PO}_4]$ соединяются своими вершинами, образуя полифосфорные кислоты линейного или циклического строения. Строение простейших их представителей — *дифосфорной*, или *пирофосфорной*, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и *триметафосфорной* $(\text{HPO}_3)_3$ кислоты показано ниже:



Обратный процесс — гидролиз полифосфорных кислот приводит к постепенному отщеплению от них молекул ортофосфорной кислоты.

Еще одна кислота, образуемая фосфором, — *фосфорноватистая* H_3PO_2 :



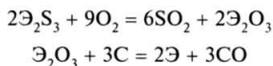
Это — одноосновная кислота, константа диссоциации которой равна $5,9 \cdot 10^{-2}$. Соли фосфорноватистой кислоты, как отмечалось выше, образуются при взаимодействии белого фосфора со щелочью.

18.4. Мышьяк, сурьма, висмут

18.4.1. Физические и химические свойства простых веществ

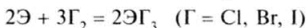
Мышьяк, сурьма и висмут существуют в нескольких аллотропных формах. Наиболее устойчивые кристаллические модификации у всех трех элементов имеют атомное строение, подобное строению черного фосфора. В газообразном состоянии мышьяк и сурьма образуют молекулы As_4 и Sb_4 , аналогичные молекулам P_4 .

Мышьяк, сурьму и висмут получают из природных сульфидов $\text{Э}_2\text{S}_3$. Сульфиды сначала обжигают, а затем полученные оксиды восстанавливают углем:

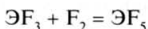


В обычных условиях мышьяк, сурьма и висмут не окисляются кислородом воздуха. При нагревании реакции с мышьяком и сурьмой протекают с образованием оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$, висмут дает только оксид Bi_2O_3 .

Среди продуктов взаимодействия всех трех простых веществ с хлором, бромом и иодом преобладают тригалогениды ЭГ_3 :

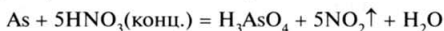


Фтор может окислить мышьяк, сурьму и висмут до максимально возможной степени окисления +5:



С большинством металлов мышьяк, сурьма и висмут образуют бинарные соединения разнообразной стехиометрии, например Na_3As , NiAs , CoSb_3 , CrSb_2 , CaBi_3 . Их называют соответственно арсенидами, антимонидами и висмутидами.

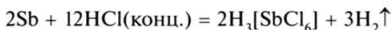
Мышьяк и сурьма окисляются концентрированной азотной кислотой до мышьяковой H_3AsO_4 и сурьмяной HSbO_3 кислот:



Висмут концентрированной азотной кислотой пассивируется, а с разбавленной азотной кислотой реакция идет с образованием солей висмута(III):



Благодаря образованию устойчивого хлоридного комплекса $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ сурьма растворяется также в концентрированной соляной кислоте:



18.4.2. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с водородом

Арсин AsH_3 , *стибин* SbH_3 и *висмутин* BiH_3 представляют собой газообразные вещества с резким запахом. Свойства арсина и стибина представлены в табл. 18.3. Висмутин из-за крайней нестабильности мало изучен. Для сравнения в табл. 18.3 приведены характеристики аммиака и фосфина.

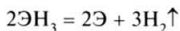
Арсин и стибин — одни из самых ядовитых неорганических соединений.

Температуры плавления и кипения (см. рис. 18.3) указывают на отсутствие водородных связей у всех гидридов 15-й группы, кроме аммиака. Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ растут от NH_3 к SbH_3 , а устойчивость гидридов в этом ряду падает.

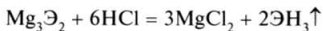
Таблица 18.3. Свойства водородных соединений элементов 15-й группы

Свойство	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Температура плавления, °C	-77,8	-133,5	-116,3	-94,25
Температура кипения, °C	-33,4	-87,5	-62,4	-18,4
Температура разложения, °C	400	300	230	> 20
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-46,1	5,4	66,4	145,1
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-16,7	13,4	68,9	147,6

Арсин разлагается при слабом нагревании, стибин — при комнатной температуре:



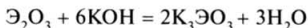
Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута получают действием разбавленных кислот на арсениды, антимониды и висмутиды:



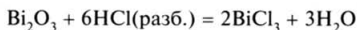
Основные свойства арсина еще слабее, чем фосфина. Только при низких температурах арсин обратимо реагирует с HBr и HI , причем равновесие этих реакций смещено в сторону исходных веществ. У стибина основные свойства не обнаружены.

18.4.3. Кислородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута

Оксиды As_2O_3 , Sb_2O_3 и Bi_2O_3 получают прямым взаимодействием простых веществ. Все они представляют собой кристаллические вещества. *Оксиды мышьяка(III) As_2O_3 и сурьмы(III) Sb_2O_3 — преимущественно кислотные. Они сравнительно легко растворяются в щелочах с образованием солей мышьяковистой H_3AsO_3 и сурьмянистой кислот H_3SbO_3 :*



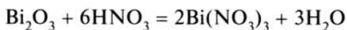
Оксид висмута(III) проявляет только основные свойства и растворяется в разбавленных кислотах:



Восстановительные свойства оксидов и гидроксидов в степени окисления +3 убывают от мышьяка к висмуту. Например, азотная кислота легко окисляет оксид As_2O_3 до мышьяковой кислоты:



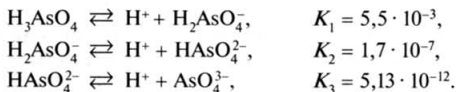
тогда как оксид Bi_2O_3 взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитрата висмута(III):



Оксид мышьяка(V) As_2O_5 по свойствам похож на оксид P_4O_{10} . Он очень хорошо растворяется в воде с образованием мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , которая может быть выделена в свободном виде:



Так же как ортофосфорная кислота, мышьяковая кислота диссоциирует по трем ступеням:



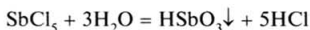
Из приведенных значений видно, что константа диссоциации мышьяковой кислоты по первой ступени практически совпадает с соответствующей константой фосфорной кислоты, а по второй и третьей ступеням несколько больше соответствующих констант ортофосфорной кислоты.

Строение иона AsO_4^{3-} , так же как иона PO_4^{3-} , тетраэдрическое, причем склонность к объединению в цепочки у него меньше. Соли мышьяковой кислоты называются *арсенатами*.

Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 в воде малорастворим. Он тоже обладает кислотными свойствами и растворяется в щелочах с образованием комплексного гексагидроксоантимонат-иона $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$:



Соответствующую оксиду Sb_2O_5 *сурьмяную кислоту* HSbO_3 можно получить в виде белого хлопьевидного осадка окислением сурьмы азотной кислотой или гидролизом галогенидов сурьмы(V):

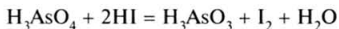


Сурьмяной кислоте приписывают условную формулу — HSbO_3 , на самом деле кислота имеет переменный состав — $\text{H}_x\text{SbO}_{2,5+x/2}$.

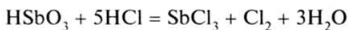
Оксид висмута(V) Bi_2O_5 и *висмутовая кислота* HBiO_3 в виде индивидуальных веществ не выделены. Однако соли висмутовой кислоты — *висмутаты* могут быть получены окислением соединений висмута(III) в щелочной среде:



Мышьяковая кислота и ее соли проявляют окислительные свойства, которые еще более усиливаются у соединений сурьмы(V) и висмута(V). Так, мышьяковая кислота H_3AsO_4 способна окислить ионы I^- до свободного иода:



Сурьмяная кислота окисляет не только иодид-, но и хлорид-ионы, восстановительные свойства которых гораздо слабее:



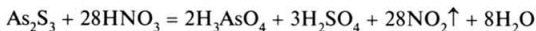
Висмут(V) в кислой среде даже марганец(II) превращает в марганец(VII):



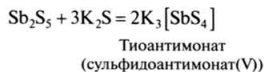
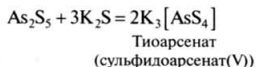
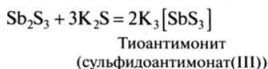
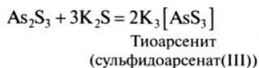
18.4.4. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута, содержащие серу

Как отмечено выше, основные природные соединения мышьяка, сурьмы и висмута — это сульфиды. Все они нерастворимы в воде и в разбавленных соляной и серной кислотах.

Концентрированной азотной кислотой сульфиды окисляются, например:

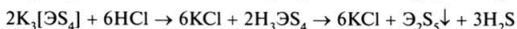
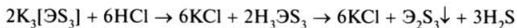


Взаимодействуя с растворами сульфидов Na_2S и K_2S , сульфиды мышьяка и сурьмы образуют хорошо растворимые в воде тиосоли:



Анионы этих солей представляют собой комплексные частицы, в которых центральным ионом является элемент 15-й группы в степени окисления +3 или +5, а лигандами — сульфид-ионы.

Кислоты, соответствующие тиосолям, неустойчивы и при попытке их выделить разлагаются с образованием осадка соответствующего сульфида и сероводорода ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}$):



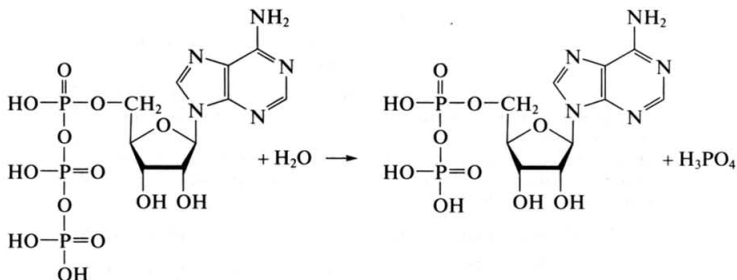
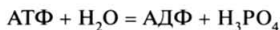
18.5. Применение и биологическая роль

Применение. Молекулярный азот используют для создания инертной атмосферы и в качестве разбавителя химических реагентов в металлургическом и химическом производстве. Жидкий азот применяют как охладитель. Из азота получают его важнейшие соединения — аммиак и азотную кислоту. Большую часть синтезируемого аммиака используют в производстве удобрений. Азотную кислоту и ее соли применяют для получения удобрений, взрывчатых веществ, пластических масс, искусственных волокон, лекарств и других неорганических и органических соединений.

Фосфор является основным сырьем для получения фосфорных кислот. Соли этих кислот входят в состав пищевых добавок, моющих веществ и красок. Недостаток фосфора в почвах проявляется в задержке цветения и созревания плодовых и ягодных культур, поэтому фосфаты — одни из наиболее широко используемых в сельском хозяйстве удобрений. Дигидрофосфат и гидрофосфат натрия — компоненты широко применяемой в лабораторной практике фосфатной буферной системы.

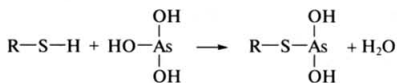
Добавление небольших количеств мышьяка, сурьмы и висмута улучшает свойства легкоплавких сплавов и припоев. Оксид мышьяка(III) используют для обесцвечивания стекла. При изготовлении многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств применяют оксид висмута(III).

Биологическая роль. Азот и фосфор — элементы-органогены. Азот входит в состав белков, витаминов и гормонов. Фосфор в виде фосфатных и полифосфатных групп содержится в нуклеиновых кислотах, фосфолипидах, а также в виде фосфатов кальция — в костной ткани и зубной эмали. Кроме того, полифосфатные группы входят в состав аденозиндифосфорной (АДФ) и аденозинтрифосфорной (АТФ) кислот. При гидролизе этих кислот высвобождается энергия, необходимая для сокращения мускулов и для осуществления эндотермических реакций в организме человека и животных. Гидролизуются они, как и другие полифосфорные кислоты, с отщеплением ортофосфорной кислоты:



Мышьяк по физиологическим функциям относится к биогенным элементам, сурьма и висмут — к примесным. В относительно больших дозах эти элементы токсичны. Например, попадание 0,1 г As_2O_3 в желудок смертельно для человека.

Механизм токсического действия мышьяка, сурьмы и висмута объясняют их высокой склонностью к образованию связей с серой. Это приводит к блокированию SH-групп ферментов, в результате чего последние теряют свою биологическую активность. Упрощенно этот процесс можно описать схемой



Кроме того, мышьяк замещает иод, селен и фосфор, нарушая биохимические процессы с участием соединений этих элементов. В микродозах оксид мышьяка As_2O_3 может служить лекарством при лечении малокровия и нервозности.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите характерные для элементов 15-й группы степени окисления. Приведите примеры соединений в этих степенях окисления.
2. Какой из элементов 15-й группы наиболее распространен в природе?
3. Приведите примеры реакций, в которых молекулярный азот свою степень окисления: а) понижает; б) повышает.
4. Перечислите аллотропные модификации фосфора. Какая из них наиболее устойчива? Какую модификацию принимают за стандартное состояние элемента фосфора?
5. Какие продукты образуются при взаимодействии белого фосфора: а) с галогенами; б) кислородом; в) металлами; г) раствором щелочи?
6. Какие кислотно-основные свойства проявляет аммиак при растворении в воде?
7. Приведите примеры реакций, в которых аммиак проявляет восстановительные свойства: а) в газовой фазе; б) в водном растворе.
8. Сравните аммиак и фосфин: а) по растворимости в воде; б) термической устойчивости; в) основным свойствам.
9. Какие оксиды образует азот? Укажите те из них, которые обладают кислотными свойствами. С помощью каких реакций можно подтвердить наличие этих свойств?
10. Напишите формулы оксидов фосфора. Ангидридами каких кислот они являются? Напишите структурные формулы этих кислот.
11. Напишите уравнения реакций, в которых фосфорный ангидрид: а) проявляет кислотные свойства; б) действует как дегидратирующий агент.
12. Взаимодействуют ли с водой оксиды As_2O_5 и Sb_2O_5 ?
13. Какие продукты восстановления образуются при взаимодействии азотной кислоты с металлами? Назовите не менее трех металлов, которые пассивируются концентрированной азотной кислотой.
14. Напишите уравнения реакций термического разложения нитрата натрия, нитрата алюминия, нитрата серебра, нитрата аммония, нитрита аммония, хлорида аммония.
15. Приведите примеры реакций, в которых нитриты проявляют: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 1-Й ГРУППЫ

19.1. Общая характеристика

К элементам 1-й группы¹ Периодической системы относят водород Н, литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и радиоактивный франций Fr. Элементы 1-й группы (за исключением водорода) называют *щелочными металлами*. Такое название обусловлено тем, что растворы их гидроксидов являются щелочами. Хотя строение электронной оболочки атома водорода формально подобно строению атомов остальных элементов 1-й группы, свойства водорода существенно от них отличаются. Поэтому химия водорода и его соединений рассмотрена отдельно в гл. 14.

У атомов щелочных металлов один электрон на внешнем *ns*-подуровне. Они довольно легко его отдают, образуя однозарядные катионы M^+ с устойчивой электронной конфигурацией благородного газа. Поэтому практически во всех соединениях металлы 1-й группы проявляют единственную степень окисления +1. В табл. 19.1 представлены некоторые свойства атомов щелочных металлов.

Таблица 19.1. Свойства атомов щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Электронная конфигурация валентной орбитали	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Металлический радиус атома, пм	157	192	236	253	268	274
Радиус иона M^+ , пм	76	102	138	152	167	180
Энергия ионизации I_1 , эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,94
Электроотрицательность	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	~0,7

При движении по группе сверху вниз (от лития к францию) увеличивается размер атома M и иона M^+ , уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность. Атомы щелочных металлов — самые крупные среди элементов своего периода, поэтому перекрывание их валентной *ns*-орбитали с орбиталями других атомов малоэффективно. Для них характерно образование соединений ионного или металлического типа.

Свойства лития несколько отличаются от свойств других щелочных металлов, так как он имеет самый маленький атомный радиус и только два элек-

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа I группы (или подгруппа IA).

трона на предвнешнем энергетическом уровне (у остальных элементов — по 8 электронов). По растворимости и термической устойчивости соединения лития похожи на соединения магния. Это — пример диагонального сходства в Периодической системе.

Натрий и калий — одни из самых распространенных элементов. Они входят в состав многих силикатов и алюмосиликатов, например альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и ортоклаза $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. С практической точки зрения наиболее важны такие их минералы, как каменная соль NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Литий и рубидий являются элементами средней распространенности. Основной промышленный минерал лития — сподумен $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Кроме того, в малых количествах литий содержится в некоторых других алюмосиликатах, каменном угле и подземных соленых водах. Рубидий — рассеянный элемент, он не образует собственных минералов, но может замещать калий в сильвините и карналлите. Цезий — редкий элемент. Он встречается в виде минерала поллуцита $(\text{Cs}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, а также в рассеянном состоянии.

Период полураспада наиболее устойчивого изотопа франция ^{223}Fr равен всего 22 мин, поэтому этот металл практически отсутствует в природе.

19.2. Физические и химические свойства простых веществ

Простые вещества, образованные элементами 1-й группы, представляют собой легкие металлы с высокой электропроводностью. Все они очень мягкие, и даже самый твердый из них — литий легко режется ножом. Литий, натрий и калий легче воды, а цезий и рубидий в два раза тяжелее.

Некоторые свойства металлов 1-й группы даны в табл. 19.2. Большие размеры атомов и малое число валентных электронов обеспечивают слабую химическую связь в их кристаллах. Поэтому все щелочные металлы имеют низкие температуры плавления и кипения и сравнительно невысокие энтальпии атомизации. Все эти свойства закономерно изменяются от лития к цезию. Аномально низким, на первый взгляд, является электродный потенциал ли-

Таблица 19.2. Свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Температура плавления, °C	180	98	64	39	29
Температура кипения, °C	1340	886	762	696	670
Энтальпия атомизации, кДж/моль	158	108	90	82	78
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $\text{M}^+ + e^- = \text{M}$	-3,040	-2,71	-2,931	-2,98	-3,026

тия (см. табл. 19.2). Это связано с тем, что при гидратации маленького иона Li^+ выделяется большое количество теплоты. Эта теплота в большей степени, чем у других щелочных металлов, компенсирует энергетические затраты на разрушение кристаллической решетки металла (энергию атомизации) и ионизацию его атомов.

В отсутствие сольватирующих растворителей, например в расплавах, восстановительная способность лития меньше, чем других щелочных металлов.

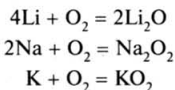
Все щелочные металлы и их соединения придают пламени характерную окраску:

<i>Металл</i>	<i>Окраска пламени</i>
Литий.....	Малиновая
Натрий.....	Желтая
Калий.....	Фиолетовая
Рубидий.....	Красно-фиолетовая
Цезий.....	Голубая

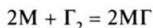
Окраска пламени обусловлена тем, что в атомах щелочных металлов валентный электрон слабо связан с ядром. Поэтому небольшой энергии, получаемой атомами при столкновениях друг с другом, оказывается достаточно для того, чтобы этот электрон перешел с ns - на np - или $(n-1)d$ -подуровень. Возбужденный атом щелочного металла затем возвращается в основное состояние с электроном на ns -подуровне, а избыточную энергию излучает в виде кванта света. Например, при переходе атома натрия из состояния $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ возникает излучение с длиной волны 589 нм, что соответствует желтой области видимой части спектра.

Щелочные металлы химически очень активны, поэтому литий хранят в сосудах, заполненных инертным газом, натрий и калий — под слоем керосина в плотно закрытых железных емкостях, рубидий и цезий — в вакуумированных ампулах.

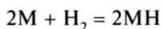
Металлы 1-й группы взаимодействуют со всеми неметаллами, за исключением благородных газов. Литий при сжигании на воздухе образует оксид Li_2O , натрий — пероксид Na_2O_2 , калий, рубидий и цезий — супероксиды MO_2 , например:



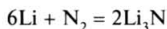
Реакции с галогенами протекают при обычных условиях очень бурно, а в некоторых случаях даже со взрывом:



При нагревании в атмосфере водорода щелочные металлы образуют гидриды:

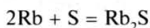
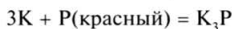
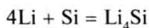
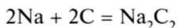


В реакцию с азотом при обычных условиях вступает только литий:



Нитриды калия, рубидия и цезия неустойчивы, поэтому ни при обычных условиях, ни при нагревании эти металлы с азотом не реагируют.

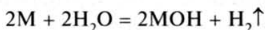
С другими неметаллами — углеродом, кремнием, фосфором, серой щелочные металлы образуют карбиды, силициды, фосфиды, сульфиды и другие бинарные соединения:



Продукты таких реакций часто имеют состав, не соответствующий обычным валентностям атомов, например NaSi , $\text{Na}_4\text{Si}_{22}$, Rb_3P_{11} .

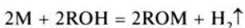
Щелочные металлы образуют с различными непереходными металлами и металлами 11-й и 12-й групп, у которых заполнены предвнешние d -орбитали, многочисленные *интерметаллиды* (соединения двух или нескольких металлов друг с другом). С некоторыми другими металлами они образуют твердые растворы; например, литий хорошо растворяется в алюминии. С такими переходными металлами, как титан, ванадий, хром, железо, составляющими основу конструкционных материалов, щелочные металлы не реагируют, что позволяет использовать расплавы лития и натрия в качестве теплоносителей в ядерных реакторах.

Щелочные металлы восстанавливают воду, вытесняя из нее водород и превращаясь в гидроксиды:



Эти реакции демонстрируют возрастание химической активности в ряду щелочных металлов от лития к цезию. Литий растворяется в воде сравнительно спокойно. Натрий взаимодействует быстро, иногда с воспламенением, иногда без воспламенения выделяющегося водорода. Калий, рубидий и цезий в процессе реакции плавятся, а выделяющийся водород воспламеняется.

Аналогичным образом металлы 1-й группы реагируют со спиртами, образуя алкоголяты:

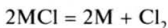


В жидком аммиаке при температуре -40°C щелочные металлы растворяются. Образующиеся синие растворы проводят электрический ток. Их электропроводность обусловлена ионизацией атомов щелочного металла с образованием сольватированных катионов и электронов:



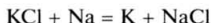
19.3. Получение простых веществ

Наиболее широко используемым промышленным методом получения лития и натрия является электролиз расплавов их хлоридов:



Одновременно со щелочными металлами получают молекулярный хлор.

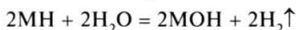
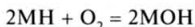
Калий, рубидий и цезий восстанавливают из солей другими металлами, углем или кремнием. Например, чистый калий (~ 99,99 %) производят по реакции



Процесс проводят в противоточной колонне, где навстречу друг другу движутся расплав хлорида калия (сверху вниз) и пары натрия (снизу вверх).

19.4. Соединения щелочных металлов с водородом

Гидриды щелочных металлов MH — солеобразные вещества, состоящие из ионов M^+ и H^- . Наиболее устойчив гидрид лития LiH : в отсутствие воздуха он плавится при температуре 690°C без разложения. Остальные водородные соединения — NaH , KH , RbH , CsH — начинают разлагаться на простые вещества еще до плавления. Все гидриды металлов 1-й группы в химических реакциях проявляют сильные восстановительные свойства. С кислородом воздуха и водой они реагируют с образованием гидроксидов:



19.5. Оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды щелочных металлов

Щелочные металлы образуют с кислородом оксиды M_2O , пероксиды M_2O_2 , супероксиды MO_2 и озониды MO_3 . При обычных условиях все они представляют собой кристаллические вещества с ионным типом связи.

Как отмечалось выше, из всех *оксидов* M_2O только оксид лития Li_2O образуется при непосредственном взаимодействии щелочного металла с кислородом. Оксиды других металлов 1-й группы получают из их пероксидов или супероксидов, например:

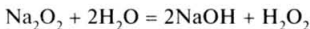


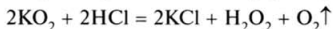
Оксиды всех щелочных металлов — химически очень активные вещества, реакционная способность которых увеличивается от Li_2O к Cs_2O . Они обладают основными свойствами и реагируют с водой, образуя гидроксиды:



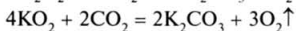
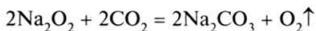
Оксид лития взаимодействует с водой с умеренной скоростью, остальные — очень быстро и с выделением большого количества теплоты.

Пероксиды M_2O_2 и *супероксиды* MO_2 — сильные окислители. Они легко разлагаются водой и разбавленными кислотами, первые — с образованием пероксида водорода, вторые — пероксида водорода и кислорода:





Пероксиды и супероксиды способны поглощать углекислый газ, выделяя при этом кислород:

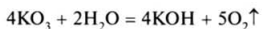


что позволяет использовать их как источник кислорода в изолирующих противогазах и в таких замкнутых системах, как подводные лодки и космические корабли.

Озониды MO_3 — кристаллические вещества, образующиеся при действии озона на щелочные металлы и некоторые их соединения при низкой температуре (см. подразд. 15.6). Например, озонид калия можно получить реакцией озона с суспензией гидроксида калия в среде CCl_2F_2 :



При их взаимодействии с водой образуются соответствующие гидроксиды и кислород:



19.6. Гидроксиды щелочных металлов

В чистом виде гидроксиды щелочных металлов, называемые *едкими щелочами*, представляют собой кристаллические вещества белого цвета. На воздухе вследствие гигроскопичности они расплываются, а в результате взаимодействия с атмосферным углекислым газом постепенно превращаются в карбонаты.

Растворимость гидроксидов щелочных металлов возрастает от LiOH к CsOH . В водных растворах все они являются сильными основаниями, причем гидроксид цезия — самое сильное из всех неорганических оснований.

Гидроксид лития при нагревании разлагается на оксид и воду:

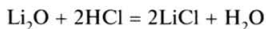


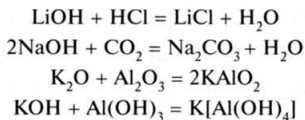
Термическая устойчивость гидроксидов других щелочных металлов довольно высокая. Все они кипят или возгоняются без разложения.

Главным способом промышленного производства гидроксидов щелочных металлов является электролиз водных растворов их солей, например хлоридов. В частности, гидроксид натрия наряду с хлором и водородом образуется при электролизе раствора хлорида натрия (см. подразд. 7.7). Для получения твердой щелочи раствор упаривают.

19.7. Соли щелочных металлов

Соли щелочных металлов образуются по различным реакциям, примеры которых приведены ниже:





При взаимодействии с многоосновными кислотами могут быть получены не только средние, но и кислые соли, например NaHCO_3 , NaHSO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 . Соли щелочных металлов представляют собой бесцветные (если не окрашен анион) кристаллические вещества с ионным типом связи, хорошо растворимые в воде. Относительно мало растворимы фторид лития и карбонат лития, фторид натрия, хлораты и перхлораты калия, рубидия и цезия.

Некоторые соли щелочных металлов образуют кристаллогидраты, например $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании кристаллогидраты распадаются на безводную соль и воду.

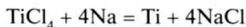
Наиболее важными с практической точки зрения солями щелочных металлов являются кальцинированная сода Na_2CO_3 , питьевая сода NaHCO_3 , поташ K_2CO_3 , калиевая селитра KNO_3 , поваренная соль NaCl .

В водных растворах солей катионы щелочных металлов не гидролизуются, так как им соответствуют сильные основания. Большинство химических свойств солей металлов 1-й группы (способность к кислотно-основным и окислительно-восстановительным взаимодействиям, термическое разложение и т. д.) обусловлено анионами и поэтому рассматривается вместе со свойствами соответствующих кислот. Соли щелочных металлов, так же как и сами металлы, окрашивают пламя¹. Это свойство используют в химическом анализе и пиротехнике.

19.8. Применение и биологическая роль

Применение. Литий находит применение в металлургии как компонент легких сплавов на основе магния и алюминия, входит в состав химических источников тока — аккумуляторов и батарей. Расплавленный металлический литий используют как теплоноситель в ядерных реакторах. Фторид лития и хлорид лития применяют как флюсы (вещества, препятствующие взаимодействию с воздухом) при производстве многих металлов и сплавов.

Металлические натрий и калий широко используют в металлургии при получении различных металлов. Их, в частности, применяют для восстановления титана, тантала и циркония из их хлоридов, например:



Большое количество щелочей NaOH и KOH , а также соды и поташа расходуют при производстве стекла, керамики, мыла и целлюлозы. Рубидий и цезий находят применение в фотоэлементах и фотоэлектронных умножителях. Цезиевые «атомные часы» являются очень точным стандартом времени.

¹ При высокой температуре соли частично испаряются и распадаются на атомы образующих их элементов.

Биологическая роль. Все щелочные металлы кроме франция входят в состав животных и растительных организмов. В организме человека натрий и калий являются жизненно необходимыми элементами, литий — биогенным, рубидий и цезий — примесными.

Одна из основных функций ионов натрия в организме человека — поддержание постоянного осмотического давления плазмы крови и других биожидкостей. Они также участвуют в процессах передачи нервных импульсов. Ионы калия являются активаторами ряда ферментов, а также играют важную роль в процессах возбуждения центральной нервной системы и сокращения мышц.

Для нормального функционирования клеток живых организмов необходимо, чтобы внутри них преимущественно находились ионы калия, а в межклеточной среде — ионы натрия.

Концентрация ионов Na^+ внутри клеток ($C_{\text{кл}}$) примерно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной среде ($C_{\text{вн}}$), т.е. $C_{\text{вн}}/C_{\text{кл}} = 15$, тогда как соотношение концентраций ионов K^+ внутри клеток и вне их равно 30—35. Перенос ионов из раствора, где их концентрация мала, в раствор, где она велика, характеризуется положительной энергией Гиббса ($\Delta G = RT \ln(C_{\text{вн}}/C_{\text{кл}})$ для ионов Na^+ и $\Delta G = RT \ln(C_{\text{кл}}/C_{\text{вн}})$ для ионов K^+) и не может проходить самопроизвольно, поэтому для создания и поддержания таких разностей концентраций требуется постоянное совершение работы. Эту работу выполняют калий-натриевые насосы (K^+/Na^+ -АТФаза) за счет энергии, выделяющейся при гидролизе аденозинтрифосфат-ионов.

Литий, как и натрий, концентрируется во внеклеточной среде. Рубидий подобно калию накапливается во внутриклеточной жидкости. Он может заменять калий в ряде физиологических процессов. Соли цезия входят в состав некоторых препаратов, используемых при лечении шизофрении.

Радиоактивные изотопы цезия и рубидия используют для стерилизации пищевых продуктов и лекарств, а также в радиотерапии злокачественных опухолей.

Потерю почвами калия, происходящую в ходе сельскохозяйственной эксплуатации, компенсируют с помощью калийных удобрений, в качестве которых чаще всего используют хлорид калия и сульфат калия. Ежегодные нормы внесения калийных удобрений составляют от 45 до 120 кг на 1 га пашни.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления характерны для элементов 1-й группы?
2. Какой из элементов 1-й группы наиболее распространен в природе?
3. Почему металлы 1-й группы называют щелочными?
4. Объясните, почему щелочные металлы имеют низкие температуры плавления и кипения, а также малую твердость.
5. Проанализируйте, как изменяется активность в ряду щелочных металлов на примере их взаимодействия с водой.
6. Назовите продукты взаимодействия с кислородом: а) лития; б) натрия; в) калия, рубидия и цезия.
7. Что обозначает термин «едкая щелочь»? Напишите уравнения трех реакций с участием гидроксида натрия.
8. В какие цвета окрашивают пламя ионы щелочных металлов?

20.1. Общая характеристика

К элементам 2-й группы¹ Периодической системы относят бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радиоактивный радий Ra. Все они — металлы. Кальций, стронций, барий и радий называют *щелочно-земельными металлами*, так как их оксиды («земли») при взаимодействии с водой образуют щелочи.

Электронная конфигурация валентного уровня элементов 2-й группы — ns^2 , поэтому в соединениях они проявляют степень окисления +2. Некоторые характеристики их атомов приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1. Свойства атомов элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Электронная конфигурация валентной орбитали	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Металлический радиус атома, пм	133	160	197	215	221	238
Радиус иона M^{2+} , пм	34	74	108	120	138	144
Энергия ионизации, эВ: I_1 I_2	9,32 18,21	7,65 15,04	6,11 11,87	5,69 11,03	5,21 10,00	5,28 10,15
Электроотрицательность	1,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0

Свойства атомов элементов 2-й группы изменяются согласно таким же закономерностям, как и свойства атомов щелочных металлов. При движении по группе сверху вниз размер атома и соответствующего ему катиона M^{2+} увеличивается, энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются (впрочем, энергия ионизации радия немного больше, чем бария). Как и в 1-й группе, наибольшее изменение свойств происходит при переходе от первого металла группы — бериллия, ко второму — магнию. Кроме того, во 2-й группе также наблюдается диагональное сходство бериллия с алюминием.

Бериллий — редкий элемент. Важнейшим его минералом является берилл $Al_2Be_3Si_6O_{18}$. Прозрачные монокристаллы берилла, содержащие примесь хрома, — это драгоценные камни изумруды. Бериллы с примесью железа назы-

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа II группы (или IIA подгруппа).

вают аквамаринами. Другие примеры бериллийсодержащих минералов — хризоберилл BeAl_2O_4 и фенакит Be_2SiO_4 . Магний и кальций относятся к числу широко распространенных элементов и входят в состав огромного числа минералов. Наиболее распространенными являются силикаты, хлориды, карбонаты и сульфаты; например, ларнит Ca_2SiO_4 , серпентин $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцит CaCO_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Широко известен также минерал флюорит CaF_2 . Стронций и барий являются элементами средней распространенности. Из-за их химического сходства с кальцием они замещают его в ряде минералов, но образуют и свои собственные: стронцианит SrCO_3 , витерит BaCO_3 , целестин SrSO_4 и барит BaSO_4 .

Радий — очень редкий элемент, в небольших количествах он содержится в урановых рудах. Наиболее устойчивый изотоп радия ^{226}Ra имеет период полураспада 1 600 лет.

20.2. Физические и химические свойства простых веществ

Важнейшие свойства металлов 2-й группы представлены в табл. 20.2. Сравнение их со свойствами металлов 1-й группы показывает, что для металлов 2-й группы характерны существенно более высокие температуры плавления и кипения, плотности и энтальпии атомизации. Это связано с меньшим размером атомов элементов 2-й группы и с большим числом валентных электронов, участвующих в образовании металлической связи в кристаллах.

Повышение прочности химической связи по сравнению с металлами 1-й группы проявляется и в механических свойствах металлов. Бериллий является твердым и хрупким. Магний, кальций, стронций и особенно барий — сравнительно мягкие, но не настолько, как щелочные металлы.

Химическая активность металлов 2-й группы достаточно велика, но все же значительно меньше, чем щелочных металлов. Поэтому от соприкосновения с воздухом при хранении защищают только кальций, стронций и барий, помещая их под слой керосина.

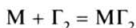
Таблица 20.2. Свойства металлов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Температура плавления, °C	1 283	650	842	770	724	700
Температура кипения, °C	2 472	1 095	1 490	1 390	1 805	1 140
Энтальпия атомизации, кДж/моль	324	146	178	161	178	130
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~6,0
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{M}$	-1,85	-2,37	-2,80	-2,90	-2,91	-2,80

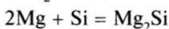
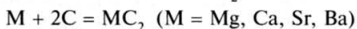
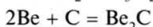
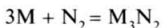
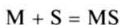
Стандартные электродные потенциалы (см. табл. 20.2) от бериллия к барию уменьшаются, что свидетельствует о повышении восстановительной способности металлов.

При комнатной температуре взаимодействие бериллия и магния с кислородом воздуха практически не происходит из-за образования на их поверхности защитной оксидной пленки. Кальций, стронций и барий при тех же условиях с течением времени полностью превращаются в оксиды и карбонаты. Повышение температуры увеличивает скорость реакций окисления металлов, и на воздухе все они загораются. Горение бериллия, магния, кальция и стронция приводит к образованию оксидов, а барий дает смесь оксида BaO и пероксида BaO_2 .

Бериллий взаимодействует с галогенами при повышенных температурах. Для остальных металлов нагревание не требуется:

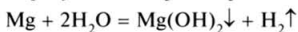


Все металлы 2-й группы вступают в реакции с неметаллами 14—16-й групп. Чем менее активен металл, тем более высокие температуры требуются для протекания реакций:

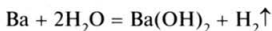


Образование гидридов металлов 2-й группы, кроме бериллия, возможно при их непосредственном взаимодействии с водородом. Для получения гидроксида магния MgH_2 требуется повышенное давление.

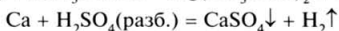
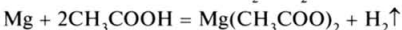
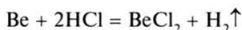
Если судить по значениям стандартных электродных потенциалов, все металлы 2-й группы должны вытеснять водород из воды. Однако бериллий из-за образования на поверхности оксидной пленки с водой практически не реагирует. Оксидная пленка на поверхности магния обладает более слабыми защитными свойствами, поэтому магний постепенно взаимодействует с горячей водой. При этом образуется малорастворимый гидроксид магния:



Кальций, стронций и особенно барий реагируют с водой уже при комнатной температуре:

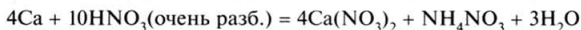


Все металлы 2-й группы легко растворяются в разбавленных кислотах (соляной, серной, уксусной и др.), например:



Магний не реагирует с плавиковой кислотой из-за низкой растворимости фторида магния MgF_2 , образующегося на поверхности металла.

Разбавленная азотная кислота восстанавливается всеми металлами до оксида азота(I) N_2O , а очень разбавленная — до нитрата аммония NH_4NO_3 :



Концентрированная азотная кислота пассивирует бериллий и магний. Точно такое же действие на бериллий оказывает концентрированная серная кислота. Остальные металлы реагируют и с концентрированной азотной кислотой, и с концентрированной серной кислотой.

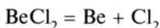
Оксидная пленка на поверхности бериллия не препятствует его растворению в щелочах. В результате реакции образуются комплексные тетрагидроксобериллат-ионы:



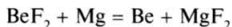
Магний с щелочами не взаимодействует.

20.3. Получение простых веществ

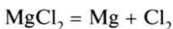
В промышленности для получения металлов 2-й группы используют два способа: электролиз расплава галогенида и восстановление оксида или галогенида углем, магнием или другим металлом. Например, металлический бериллий получают электролизом расплава хлорида бериллия:



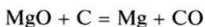
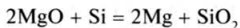
или восстановлением фторида бериллия магнием:



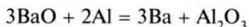
Магний получают электролизом расплава хлорида магния:



или восстановлением оксида магния кремнием или углем:



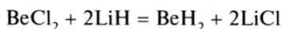
Для получения кальция и стронция чаще используют электролиз хлоридов, для получения бария — восстановление оксида бария алюминием:



Радий в настоящее время практически не производят.

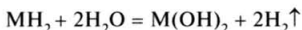
20.4. Соединения металлов 2-й группы с водородом

Поскольку бериллий не реагирует с водородом, его гидрид синтезируют косвенным путем, например взаимодействием хлорида бериллия с гидридом лития:



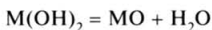
Гидриды бериллия и магния разлагаются на металл и водород уже при небольшом нагревании. Гидриды щелочноземельных металлов более устойчивы.

Все гидриды элементов 2-й группы являются сильными восстановителями. Например, они вступают в реакцию с водой с выделением водорода:

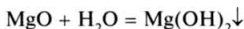


20.5. Оксиды и пероксиды металлов 2-й группы

Оксиды элементов 2-й группы получают при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, а также при термическом разложении гидроксидов, карбонатов и нитратов:



Все оксиды являются устойчивыми тугоплавкими веществами. По отношению к воде оксид бериллия инертен. Оксид магния медленно взаимодействует с водой, образуя малорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$:

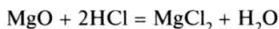
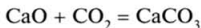


Реакции с водой оксидов кальция, стронция и бария протекают достаточно быстро и сопровождаются выделением большого количества теплоты.

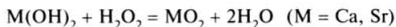
По кислотно-основным свойствам *оксид бериллия* амфотерен. Он взаимодействует с кислотами, образуя соли, и с растворами щелочей, давая тетрагидроксобериллаты:



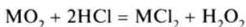
Оксид магния и оксиды щелочноземельных металлов являются основными. Они взаимодействуют с кислотными оксидами и вступают в реакции с кислотами:



Пероксид бария BaO_2 образуется при прямом взаимодействии простых веществ. Пероксиды кальция и стронция получают взаимодействием их гидроксидов с пероксидом водорода:



Разбавленные кислоты вытесняют из пероксидов H_2O_2 :



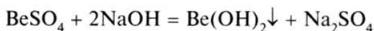
20.6. Гидроксиды металлов 2-й группы

Некоторые свойства гидроксидов элементов 2-й группы $M(OH)_2$ приведены в табл. 20.3. В ряду гидроксидов наблюдается усиление основных свойств: $Be(OH)_2$ — амфотерен, а все остальные гидроксиды являются основными. Причем от $Mg(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ их сила растет, о чем можно судить по значениям вторых констант их диссоциации K_2 (см. табл. 20.3).

Таблица 20.3. Свойства гидроксидов металлов 2-й группы

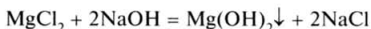
Свойство	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
K_2	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Растворимость в воде при 20 °С, моль/л	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,03	0,12

Поскольку оксид BeO с водой не реагирует, малорастворимый *гидроксид бериллия* $Be(OH)_2$ в виде белой студенистой массы получают при взаимодействии растворов солей бериллия с точно рассчитанным количеством щелочи, например:



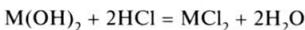
Гидроксиды магния и щелочноземельных металлов образуются при взаимодействии их оксидов с водой. Реакцию оксида CaO с водой называют *гашением извести*, поэтому оксид CaO называют *негашеной известью*, гидроксид $Ca(OH)_2$ — *гашеной известью*.

Малорастворимый *гидроксид магния* $Mg(OH)_2$ можно также получить действием щелочи на раствор соли магния:

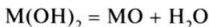


Поскольку гидроксид $Mg(OH)_2$ проявляет только основные свойства, в избытке щелочи он не растворяется.

Гидроксиды всех металлов 2-й группы реагируют с кислотами, образуя соли:



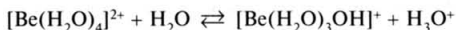
При прокаливании гидроксиды разлагаются на оксид и воду:



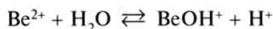
20.7. Соли металлов 2-й группы

Металлы 2-й группы образуют большое число солей, среди которых малорастворимых гораздо больше, чем у щелочных металлов. Плохо растворимы, например, карбонаты, фосфаты и фториды магния и щелочноземельных металлов, сульфат кальция, сульфат стронция и особенно сульфат бария. Хорошо растворимы хлориды, бромиды, иодиды, нитраты и перхлораты.

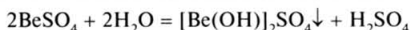
В водных растворах ионы Be^{2+} существуют в виде тетраэдрических аквакомплексов $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. При взаимодействии с молекулами воды они отщепляют от своей гидратной оболочки протон, т.е. гидролизуются:



В упрощенном виде гидролиз иона бериллия можно записать так:



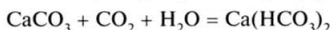
Вследствие гидролиза кристаллизация средних солей бериллия из горячей воды может приводить к образованию малорастворимых основных солей, например:



Катионы других металлов 2-й группы практически не подвергаются гидролизу и образование основных солей для них менее характерно. Тем не менее известны основные соли магния и кальция, например минералы ковдорскит $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гидроксоапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Основные соли могут быть получены при неполной нейтрализации гидроксидов:



Кислые соли металлов 2-й группы образуются при действии на средние соли избытка кислоты, например:



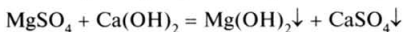
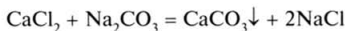
Большинство кислых солей за исключением гидрофосфатов хорошо растворимы.

Наличие в воде солей кальция и магния обуславливает ее *жесткость*, которая делает воду непригодной для многих технических целей. Различают жесткость временную и постоянную. *Временную жесткость* придают воде гидрокарбонаты кальция и магния, *постоянную жесткость* — сульфаты и хлориды кальция и магния.

От временной жесткости можно избавиться кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты, которые выпадают в осадок:



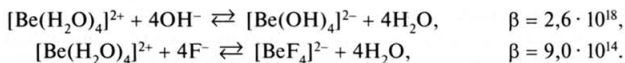
Для ликвидации постоянной жесткости в воду добавляют реагенты, в состав которых входят анионы CO_3^{2-} и OH^- . Это приводит к образованию осадков малорастворимых гидроксидов и карбонатов, которые можно удалить фильтрованием. Обычно используют гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и соду Na_2CO_3 :



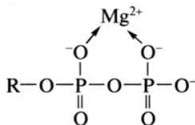
Более современный и эффективный способ устранения жесткости — умягчение воды с помощью ионообменных смол, т.е. полимеров, содержащих катионы Na^+ и H^+ . При прохождении жесткой воды через ионообменное устройство катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на катионы H^+ и Na^+ .

20.8. Координационные соединения металлов 2-й группы

Из катионов металлов 2-й группы комплексы с монодентатными лигандами в водных растворах образуют только ионы Be^{2+} . Они имеют небольшой радиус, поэтому в их координационном окружении могут расположиться лишь четыре лиганда. Наиболее прочными являются анионные комплексы $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{BeF}_4]^{2-}$:



Катионы других элементов этой группы могут образовывать координационные соединения с полидентатными лигандами, например с комплексонами (см. подразд. 11.5). С точки зрения биологической роли ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} важной функцией является их способность образовывать комплексы с биолигандами, содержащими фосфатные группы: нуклеиновыми кислотами, анионами аденозинтрифосфорной и аденозиндифосфорной кислот:



Бериллий как более сильный комплексообразователь вытесняет ионы магния и кальция из комплексов с биолигандами, поэтому соли бериллия токсичны.

20.9. Применение и биологическая роль

Применение. Бериллий используют в атомной технике (отражатели, замедлители и источники нейтронов), в авиации и ракетной технике. Широко известны его сплавы — бериллиевые бронзы (до 2,5 мас. % бериллия), которые обладают уникальной упругостью. Из них изготавливают практически «вечные» пружины. Бериллий прозрачен для рентгеновских лучей, поэтому из него делают «окошки» в рентгеновских аппаратах. Широкому использованию бериллия мешает его высокая стоимость (практически такая же, как у серебра) и высокая токсичность его соединений. Предельно допустимая концентрация бериллия в атмосферном воздухе составляет $0,001 \text{ мг/м}^3$, в питьевой воде — $2 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$.

Основная область применения магния — производство сверхлегких сплавов, компонентами которых являются алюминий, цинк и марганец. Эти сплавы получили название «электрон»; их используют в ракетной технике, авиа- и автомобилестроении. Много магния и кальция расходуется для металлотермического получения титана, ванадия, урана и других металлов. Главная сфера применения металлических стронция и бария — газопоглотители в электровакуумных приборах.

Широко применяют и соединения щелочноземельных металлов: карбид кальция CaC_2 — в производстве ацетилена; гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — для получения хлорной извести; оксид кальция CaO , карбонат кальция CaCO_3 и кристаллогидрат сульфата кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — в производстве строительных материалов. Титанат бария BaTiO_3 используют в электронных устройствах как пьезо- и сегнетоэлектрик.

В сельском хозяйстве карбонат кальция CaCO_3 вносят в почвы для понижения их кислотности.

Биологическая роль. Для живых организмов кальций и магний являются жизненно необходимыми элементами, стронций и барий — биогенными, бериллий — примесным. В организме человека большая часть кальция входит в состав костной и зубной ткани в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ и фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Магний частично замещает кальций в этих веществах. Находящиеся в растворенном состоянии ионы Mg^{2+} находятся преимущественно внутри клеток. Они входят в состав различных ферментов, являясь их активаторами.

Хлорофилл — вещество, необходимое для жизнедеятельности зеленых растений, — представляет собой координационное соединение магния. В молекуле хлорофилла ион Mg^{2+} находится в окружении четырех атомов азота (рис. 20.1).

До 80 % населения нашей планеты страдает от дефицита магния, так как его мало содержится в таких основных продуктах питания, как хлеб, молоко

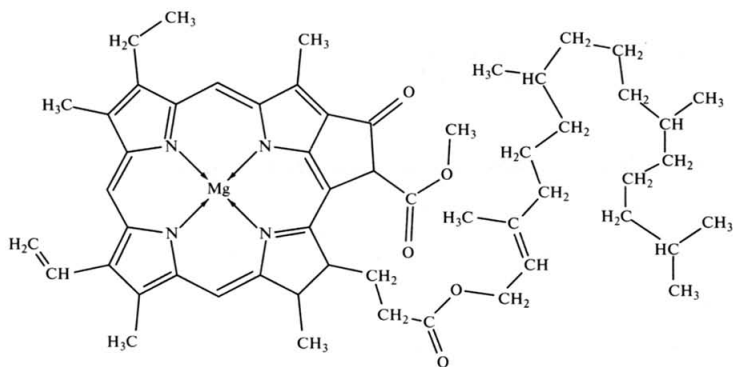


Рис. 20.1. Структурная формула хлорофилла, вырабатываемого высшими растениями (хлорофилла *a*)

и мясо. Симптомами магниевого дефицита являются бессонница, хроническая усталость, мигрени, мышечные судороги. Ионы Ca^{2+} участвуют в процессах свертывания крови, передачи нервных импульсов, сокращения мышц. Многочисленные ферменты и гормоны регулируют процессы обмена кальция, не допуская ни излишнего накопления этого элемента в различных органах, ни его дефицита.

О токсическом действии ионов Be^{2+} было сказано (см. подразд. 20.8). Кроме того, бериллий может накапливаться в костной ткани, вызывая ее размягчение — так называемый бериллиевый рахит.

Стронций и барий концентрируются главным образом в костях, замещая кальций. Представляют опасность соединения радиоактивного изотопа ^{90}Sr , попадающие в окружающую среду при испытаниях ядерного оружия и авариях на ядерных реакторах. Растворимые соли бария ядовиты, так как в ряде биохимических процессов ионы Ba^{2+} занимают место близких по размеру ионов K^+ .

Растворимые соли радия исключительно опасны тем, что радий, имея химическое сходство с кальцием, накапливается в костной ткани и не может быть оттуда выведен. В результате внутренние органы человека подвергаются постоянному радиационному воздействию, что приводит к лучевой болезни или онкологическим заболеваниям. Поэтому в настоящее время применение радия очень ограничено.

Магний необходим для жизнедеятельности растений, поэтому в почву вносят магниевые удобрения. С этой целью чаще всего используют доломитовую муку — смесь карбонатов магния и кальция.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления характерны для элементов 2-й группы?
2. Какой из элементов 2-й группы наиболее распространен в природе?
3. Перечислите щелочноземельные металлы. Почему их так называют?
4. Назовите продукты взаимодействия металлов 2-й группы с кислородом.
5. Какие из металлов 2-й группы реагируют с водой при комнатной температуре? Напишите уравнения реакций.
6. Какие из металлов 2-й группы пассивируются концентрированной азотной кислотой?
7. Напишите уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии металлов 2-й группы с водными растворами щелочей.
8. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксидов металлов 2-й группы и расположите их в порядке усиления основных свойств.

21.1. Общая характеристика

К элементам 13-й группы¹ Периодической системы относят бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов этих элементов: ns^2np^1 . Все элементы 13-й группы проявляют степень окисления +3, что соответствует числу валентных электронов. Однако с увеличением порядкового номера элемента уменьшается степень участия s -электронов в образовании связей и приобретает устойчивость степень окисления +1. Галлий и индий проявляют ее лишь в некоторых соединениях, а для таллия она является основной (соединения таллия(III) — сильные окислители). Бору в соединениях с металлами приписывают отрицательные степени окисления.

Важнейшие характеристики атомов элементов 13-й группы приведены в табл. 21.1. В целом от бора к таллию происходит увеличение радиуса атома, хотя атом галлия оказывается немного меньше атома алюминия. Это связано с тем, что галлий — первый элемент в 13-й группе, у которого d -орбитали предвнешнего уровня заполнены. Энергия ионизации и электроотрицательность атомов резко уменьшаются при переходе от бора к алюминию. Далее энергия ионизации остается практически постоянной, а электроотрицательность даже несколько возрастает.

Таблица 21.1. Свойства атомов элементов 13-й группы

Свойство	В	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Ковалентный радиус атома, пм	85	126	124	142	144
Радиус иона, пм: M ³⁺ M ⁺		53	61	80	88 150
Энергия ионизации I_1 , эВ	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
Электроотрицательность	2,0	1,6	1,8	1,8	2,0

Бор — единственный неметалл в этой группе, поэтому свойства бора и его соединений рассмотрены в данной главе отдельно. Алюминий, галлий, индий и таллий — металлы.

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа III группы (или IIIA подгруппа).

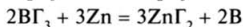
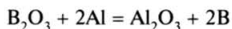
Наиболее распространенным элементом 13-й группы является алюминий. Алюминий входит в состав множества минералов, из которых наибольшее промышленное значение имеют боксит — смесь $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, нефелин $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ и алунит $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$.

Галлий — элемент средней распространенности; бор, индий и таллий — малораспространенные элементы. Однако благодаря тому, что бор образует ряд собственных минералов, он более доступен, чем галлий, индий или таллий. Важнейшие борсодержащие минералы — колеманит $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроборацит $\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и котоит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Большая часть галлия, индия и таллия находится в рассеянном состоянии: галлий является спутником алюминия, индий содержится в качестве примеси в свинцово-цинковых рудах, таллий частично замещает катионы калия в некоторых силикатах и алюмосиликатах.

21.2. Бор

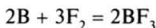
21.2.1. Физические и химические свойства бора

Бор получают восстановлением оксида бора или галогенидов бора металлами при температуре около 800°C :

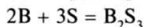
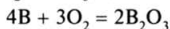
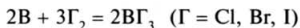


Кристаллический бор тугоплавок (см. подразд. 21.3.1), а по твердости уступает только алмазу. Бор — вещество с полупроводниковыми свойствами.

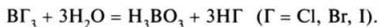
В обычных условиях бор реагирует только с фтором:



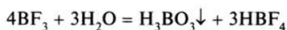
При нагревании бор окисляется и другими галогенами, а также кислородом, серой и азотом:



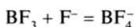
Тригалогениды бора $\text{B}\Gamma_3$ — молекулярные вещества с ковалентными связями $\text{B}-\Gamma$. В соответствии с правилом Гиллеспи их молекулы имеют форму треугольника с атомом бора в центре. Хлорид бора, бромид бора и иодид бора при взаимодействии с водой необратимо гидролизуются, образуя ортоборную кислоту H_3BO_3 и соответствующую галогеноводородную кислоту:



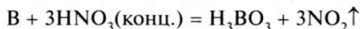
При гидролизе фторида бора BF_3 в растворе остается сильная одноосновная тетрафтороборная кислота HBF_4 , а малорастворимая в холодной воде ортоборная кислота выпадает в осадок:



Образование тетрафтороборной кислоты — пример проявления трифторидом бора свойств кислоты Льюиса:



Соляная и разбавленная серная кислоты с бором не реагируют, а горячие концентрированные азотная и серная кислоты медленно окисляют бор до ортоборной кислоты:



В горячем растворе щелочи бор постепенно растворяется с образованием тетрагидроксбората натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$:



При сплавлении бор реагирует со многими металлами, образуя *бориды*, состав которых часто не соответствует обычным валентностям элементов. Например, при взаимодействии магния с бором могут образоваться бориды состава MgB_2 , MgB_4 и MgB_7 .

По химическим и физическим свойствам, а также по свойствам соединений бор больше похож на кремний, чем на остальные элементы 13-й группы, что является еще одним примером диагонального сходства элементов. Бор и кремний — полупроводники, оба химически мало активны, а их гидроксиды проявляют кислотные свойства. С металлами бор и кремний образуют сходные по свойствам бориды и силициды.

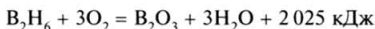
21.2.2. Соединения бора с водородом

Бор образует большое число соединений с водородом (боранов). Простейшим из них является *диборан* B_2H_6 , представляющий собой бесцветный газ (температура кипения $-92,5^\circ\text{C}$). Наряду с другими боранами, он образуется при действии кислот на бориды, например на сплав магния и бора, содержащий MgB_2 :

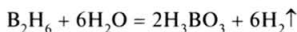


Строение молекулы диборана описывают с помощью модели многоцентровых связей (см. подразд. 9.6). Эти связи обозначены на рис. 21.1 пунктиром. Молекулы других боранов имеют более сложное строение. Высшие бораны $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ и $\text{B}_{20}\text{H}_{26}$ являются кристаллическими веществами. Поскольку электроотрицательность водорода больше, чем бора, атомы водорода в боранах имеют степень окисления -1 .

Бораны легко окисляются кислородом воздуха и сгорают с выделением большого количества теплоты:



Бораны разлагаются водой с выделением водорода:



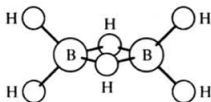
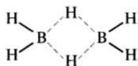
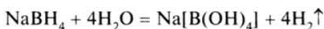


Рис. 21.1. Структурная формула и строение молекулы B_2H_6

При взаимодействии диборана с гидридом лития в диэтиловом эфире получают *тетрагидридоборат лития* $LiBH_4$ — вещество, содержащее тетраэдрические комплексные ионы $[BH_4]^-$, образовавшиеся благодаря возникновению донорно-акцепторной связи между гидрид-ионом H^- (донором электронной пары) и частицей BH_3 (акцептором электронной пары, т. е. кислотой Льюиса):



Тетрагидридобораты лития и натрия используют в органической химии в качестве восстановителей. В воде они растворимы, но полученные растворы постепенно разлагаются с выделением водорода:



21.2.3. Кислородные соединения бора

Оксид бора B_2O_3 , образующийся при окислении бора кислородом воздуха, представляет собой бесцветное стекловидное (аморфное) вещество, медленно переходящее в кристаллическое состояние. Аморфный оксид B_2O_3 растворяется в воде с образованием *ортоборной* (или просто — *борной*) *кислоты* H_3BO_3 :



Ортоборная кислота H_3BO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, состоящее из плоских молекул $B(OH)_3$. В кристаллах эти молекулы соединены друг с другом водородными связями в бесконечные слои. Растворимость H_3BO_3 в холодной воде невелика, но заметно возрастает с повышением температуры.

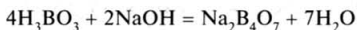
При нагревании кристаллическая борная кислота подвергается дегидратации, превращаясь сначала в метаборную кислоту HBO_2 , которая в действительности является полимером состава $(HBO_2)_n$, а затем — в оксид бора B_2O_3 .

Ортоборная кислота очень слабая и в водных растворах ведет себя как одноосновная. В отличие от других кислот кислотные свойства H_3BO_3 обусловлены не отщеплением иона H^+ от молекулы, а присоединением к молекуле H_3BO_3 иона OH^- от молекулы воды:



Тетрагидроксоборат-ионы $[B(OH)_4]^-$ имеют тетраэдрическое строение.

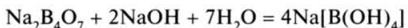
При постепенной нейтрализации ортоборной кислоты раствором щелочи, например NaOH, сначала образуется тетраборат натрия:



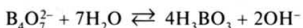
Тетраборат натрия¹ кристаллизуется из водного раствора в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который называют *бурой*. Это наиболее широко применяемое соединение бора. Тетраборатам соответствует *тетраборная кислота* $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, выделить которую не удастся. При взаимодействии буры с кислотой образуется не тетраборная $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, а ортоборная кислота H_3BO_3 :



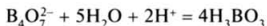
При добавлении избытка щелочи тетрабораты превращаются в тетрагидроксобораты:



Тетраборная кислота является слабой кислотой, так что растворы ее солей имеют щелочную реакцию

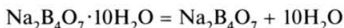


Тетрабораты реагируют как с сильными кислотами, так и с щелочами:



поэтому их растворы обладают буферными свойствами. Например, 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с pH 9,18 используют для калибровки pH-метров.

При нагревании бура теряет воду и превращается в безводный тетраборат:



Безводные бораты получают также спеканием или сплавлением оксида бора и оксида соответствующего металла, например:



Реакцию образования боратов геологи используют для анализа минералов в полевых условиях. Суть такого анализа состоит в получении так называемых «перлов буры». На колючку, сделанную из неактивного металла, например платины, помещают смесь порошков изучаемого минерала и буры, а затем сплавляют их в пламени обычной горелки. При сплавлении происходит образование бората металла, содержащегося в минерале, например:



Бораты застывают в виде окрашенных стекловидных капелек — «перлов». Перлы кобальта имеют синий цвет, марганца — фиолетовый, хрома — зеленый, никеля и железа — бурый.

¹ В действительности состав тетраборат-анионов в водных растворах и в кристаллогидратах соответствует формуле $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$.

21.3. Алюминий, галлий, индий и таллий

21.3.1. Физические и химические свойства простых веществ

Алюминий, галлий, индий и таллий — пластичные металлы серебристо-белого цвета. Самую высокую температуру плавления имеет алюминий, самую низкую — галлий, который плавится уже в руках у человека (табл. 21.2).

Алюминий химически активен, но на воздухе покрывается прочной пленкой из оксида Al_2O_3 . Она защищает металл от химического воздействия, поэтому большинство реакций с участием металлического алюминия начинается не сразу, а лишь через некоторое время, необходимое для разрушения пленки или для диффузии реагентов через нее.

Прочность оксидной пленки столь велика, что, например, гранулированный алюминий не сплавляется в слиток даже при нагревании до $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. на $540\text{ }^\circ\text{C}$ выше температуры его плавления, так как каждая капля расплава окружена пленкой оксида.

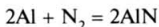
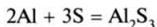
Галлий, индий и таллий на воздухе тоже покрываются оксидными пленками, однако они менее прочные и слабо защищают поверхность металла от дальнейшего окисления.

Порошок алюминия при нагревании в кислороде сгорает с выделением большого количества теплоты:



Галлий и индий тоже горят в кислороде с образованием оксидов Ga_2O_3 и In_2O_3 , тогда как при окислении таллия получают смесь оксидов Tl_2O и Tl_2O_3 , при этом чем выше температура реакции, тем больше в смеси оксида таллия(I).

При нагревании алюминий реагирует с серой и азотом, образуя соответственно сульфид и нитрид:



Галлий, индий и таллий реагируют только с серой.

Таблица 21.2. Свойства простых веществ

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2 075	660	29,78	156,4	304
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	3 700	2 500	2 205	2 024	1 475
Энтальпия атомизации, кДж/моль	561,6	329,1	272,9	238,1	181,0
Плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:					
$\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{M}$	—	−1,66	−0,55	−0,34	+0,74
$\text{M}^+ + \text{e}^- = \text{M}$	—	—	−0,2	−0,14	−0,34

Взаимодействие алюминия, галлия и индия с галогенами приводит к образованию тригалогенидов, таллия — преимущественно моногалогенидов. С некоторыми галогенами реакция начинается уже при комнатной температуре, в других случаях требуется нагревание.

Тип химической связи в галогенидах металлов 13-й группы зависит от природы галогена. Например, фторид алюминия AlF_3 — типичное ионное соединение с высокими температурами плавления и кипения; хлорид алюминия AlCl_3 образует ионные кристаллы, но уже при нагревании до 180°C возгоняется с образованием молекул Al_2Cl_6 ; кристаллы AlBr_3 и AlI_3 являются промежуточными между ионными и молекулярными и плавятся при температуре, не превышающей 200°C .

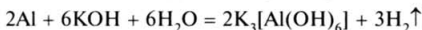
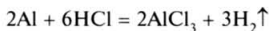
В промышленности широко используют процесс, называемый *алюмотермией*. Он заключается в восстановлении порошковым алюминием других металлов из их оксидов. Возможность самопроизвольного протекания этих реакций определяется очень большим отрицательным значением энергии Гиббса образования оксида алюминия Al_2O_3 ($\Delta_f G_{298}^\circ = -1582$ кДж/моль), например:



При сплавлении алюминия с другими металлами образуются многочисленные интерметаллиды, например CuAl_2 , TiAl_3 , FeAl_3 . Интересно, что в то время как алюминий и медь — мягкие металлы, их соединение состава CuAl_2 обладает высокой твердостью.

В соответствии с положением в ряду стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = -1,66$ В) алюминий должен реагировать с водой. На практике протеканию этой реакции препятствует поверхностная оксидная пленка.

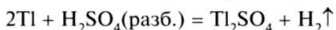
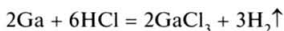
В соляной кислоте и разбавленной серной кислоте, а также в щелочах алюминий растворяется с выделением водорода:



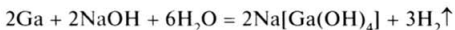
По отношению к холодным концентрированным азотной и серной кислотам алюминий инертен, так как они увеличивают толщину и прочность оксидной пленки. Реакции с этими кислотами начинаются лишь при нагревании:



Галлий, индий и таллий тоже взаимодействуют с разбавленными кислотами, вытесняя водород. При этом галлий и индий образуют катионы Ga^{3+} и In^{3+} , таллий — Tl^+ :



Галлий, как и алюминий, реагирует с водными растворами щелочей:



Индий и таллий с растворами щелочей не взаимодействуют.

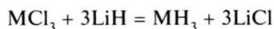
21.3.2. Получение простых веществ

Мировое производство алюминия составляет более 12 млн т в год. Его получают электролизом оксида Al_2O_3 в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при температуре около 1 000 °С. На производство 1 т алюминия расходуется более 14 000 кВт·ч электроэнергии, поэтому, несмотря на большую распространенность в природе, алюминий значительно дороже железа.

Галлий получают как побочный продукт при производстве алюминия, а индий и таллий извлекают из отходов, образующихся при переработке свинцовых и цинковых руд. Для выделения этих металлов требуются сложные и дорогостоящие технологии.

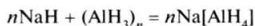
21.3.3. Соединения алюминия, галлия, индия и таллия с водородом

Металлы 13-й группы непосредственно с водородом не взаимодействуют, поэтому их гидриды получают косвенным путем, например восстановлением галогенидов гидридом лития:



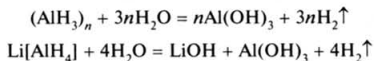
Все водородные соединения алюминия, галлия, индия и таллия имеют полимерное строение, соответствующее формуле $(\text{MH}_3)_n$ (см. подразд. 14.4). Они неустойчивы: гидрид алюминия разлагается при нагревании, а гидриды галлия, индия и таллия — уже при комнатной температуре.

Подобно гидридам бора гидрид алюминия взаимодействует с гидридами щелочных металлов, образуя комплексные гидридоалюминаты — $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{AlH}_4]$:



Гидридоалюминаты, как и гидридобораты, широко применяют в органическом синтезе в качестве восстановителей.

Водородные соединения металлов 13-й группы разлагаются водой, при этом образуются соответствующие гидроксиды и выделяется водород:



Последняя реакция протекает со взрывом.

21.3.4. Кислородные соединения алюминия, галлия, индия и таллия

Алюминий, галлий, индий и таллий образуют практически нерастворимые в воде оксиды состава M_2O_3 . Термодинамическая устойчивость этих оксидов убывает в ряду Al_2O_3 — Ga_2O_3 — In_2O_3 — Tl_2O_3 (табл. 21.3).

Таблица 21.3. Свойства оксидов металлов 13-й группы

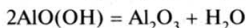
Свойство	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Tl ₂ O ₃
Температура плавления, °С	2 053	1 725	1 910	834*
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-1 676	-1 089	-926	-390
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	-1 582	-998	-832	-321

* Плавится с разложением.

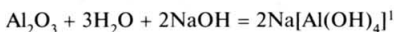
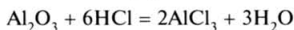
Оксид алюминия Al₂O₃ образует несколько модификаций. Наиболее устойчивая модификация α -Al₂O₃ встречается в природе в виде минерала корунда.

Прозрачные кристаллы корунда, содержащие примесь хрома, имеют красную окраску; их называют рубинами. Примеси титана и железа придают корунду синюю окраску; такие кристаллы называют сапфирами.

В промышленности оксид алюминия обычно получают прокаливанием бокситов при температуре выше 500 °С:



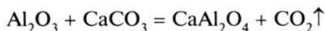
Осторожным нагреванием гидроксида Al(OH)₃ удается получить аморфную модификацию Al₂O₃ (алюмогель). Алюмогель более реакционноспособен, чем кристаллический Al₂O₃. Например, корунд не реагирует ни с кислотами, ни с щелочами, тогда как аморфный Al₂O₃ растворяется и в тех, и в других:



или



При взаимодействии оксида Al₂O₃ с расплавами щелочей или при спекании его с карбонатами образуются безводные алюминаты², например:



Гидроксиды алюминия, галлия и индия M(OH)₃ — малорастворимые в воде вещества; например, $\text{PP}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 5,7 \cdot 10^{-32}$, $\text{PP}(\text{Ga}(\text{OH})_3) = 7,28 \cdot 10^{-36}$.

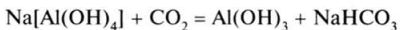
Гидроксид алюминия можно получить по реакции соли алюминия с точно рассчитанным количеством раствора щелочи:



¹ Истинный состав иона — $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, т.е. координационное число алюминия в этом комплексе равно 6.

² Большинство алюминатов в действительности представляют собой двойные оксиды.

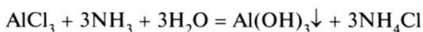
Более удобный способ — действие на раствор тетрагидроксоалюмината углекислого газа, например:



Гидроксид алюминия амфотерен и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Однако основные свойства у гидроксида алюминия преобладают. Подтверждением этому является тот факт, что гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в слабой уксусной кислоте, но не растворяется в растворе аммиака — слабого основания¹. Поэтому гидроксид алюминия можно также осаждать из растворов солей действием избытка аммиака:



С течением времени осадки гидроксида алюминия полимеризуются с отщеплением молекул воды и образованием оксигидроксида $\text{AlO}(\text{OH})$. Этот процесс называют *старением*. Реакционная способность «состарившихся» осадков ниже, чем свежеполученных.

Гидроксид галлия тоже является амфотерным, причем кислотные и основные свойства выражены у него в равной степени. Поэтому гидроксид $\text{Ga}(\text{OH})_3$ растворяется не только в щелочах, но и в растворах более слабых оснований, например в концентрированном растворе аммиака:



Гидроксид индия амфотерен с сильным преобладанием основных свойств. Гидроксид таллия в степени окисления +3 неустойчив и при получении сразу же превращается в гидрат оксида $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который проявляет только основные свойства. Таллий в степени окисления +1 образует оксид Tl_2O , который растворяется в воде с образованием гидроксида TlOH :



Этот гидроксид является сильным основанием, что сближает по свойствам катион Tl^+ с катионами щелочных металлов, особенно с примерно таким же по размеру ионом K^+ . Вследствие этого сходства, как отмечалось выше, ионы Tl^+ замещают ионы K^+ в некоторых минералах.

21.3.5. Соли металлов 13-й группы

Ионы Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} при значительном заряде имеют небольшие размеры², поэтому в растворах они прочно связываются с молекулами воды, об-

¹ Уксусная кислота и аммиак имеют одинаковые константы диссоциации.

² Например, радиус катиона Al^{3+} в 1,4 раз меньше, чем радиус катиона Mg^{2+} , и почти в 2 раза меньше, чем радиус катиона Na^+ .

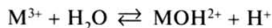
разу аквакомплексы $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Эти аквакомплексы столь устойчивы, что при кристаллизации большинства солей, содержащих трехзарядные ионы металлов 13-й группы, выделяются кристаллогидраты; например, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $TiCl_3 \cdot 4H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Такие же кристаллогидраты образуются при выдерживании безводных солей в атмосфере влажного воздуха.

Высокая прочность аквакомплексов связана с высокой энтальпией гидратации катионов. Для катиона Al^{3+} энтальпия гидратации, например, равна -4695 кДж/моль. Рассчитанная из этого значения энергия связи $Al-O$ составляет более 700 кДж/моль.

В водных растворах гидратированные катионы Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} подвергаются гидролизу:

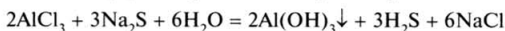


или в упрощенной форме:



Поэтому растворы солей металлов 13-й группы всегда имеют кислую среду. Сильнее всего гидролизуются катионы Ti^{3+} и Ga^{3+} ; соответствующие константы гидролиза по первой ступени равны $6 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-3}$.

Из-за необратимого гидролиза некоторые соли алюминия, например сульфид Al_2S_3 , нельзя получить в водной среде по обменным реакциям



21.3.6. Координационные соединения металлов 13-й группы

Как было отмечено в подразд. 21.3.4, катионы Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} образуют комплексы с гидроксид-ионами. Из концентрированных щелочных растворов удается выделить соли, содержащие анионы $[M(OH)_6]^{3-}$. В разбавленных растворах ионы OH^- замещают в аквакомплексах только 4 молекулы воды, что приводит к образованию ионов $[M(OH)_4(H_2O)_2]^-$, или в сокращенном виде — $[M(OH)_4]^-$. Ион Ti^{3+} анионные гидроксокомплексы не образует, что указывает на основной характер оксида Ti_2O_3 .

Катионы металлов 13-й группы могут координировать также галогенид-ионы. Ион Al^{3+} , имеющий наименьший радиус, образует устойчивые в водных растворах комплексы только с фторид-ионами: тетраэдрический $[AlF_4]^-$ и октаэдрический $[AlF_6]^{3-}$.

По мере увеличения ионного радиуса в ряду $Ga^{3+} — In^{3+} — Ti^{3+}$ растет способность к комплексообразованию с более крупными ионами галогенов. Например, катион Ti^{3+} входит в состав октаэдрических комплексных ионов $[TiCl_6]^{3-}$ и $[TiBr_6]^{3-}$, а также тетраэдрического $[TiF_4]^-$, устойчивого только в присутствии избытка иодид-ионов.

21.4. Применение и биологическая роль

Применение. В промышленности бор применяют в качестве легирующей добавки к жаростойким сплавам, а также для получения абразивных материалов. Оксид бора, борную кислоту и бораты используют при получении стекол, эмалей, огнестойких покрытий и т.д. Например, некоторые сорта термостойкого стекла содержат до 12 % B_2O_3 . Кроме того, из бора и его сплавов изготавливают стержни, поглощающие нейтроны в ядерных реакторах.

Большая часть получаемого алюминия расходуется на изготовление различных конструкционных материалов. Его сплавы с магнием и медью (дюралюминий), а также с кремнием (силумин) сочетают легкость с довольно высокими механическими свойствами; их применяют в самолетостроении. Нуждам кораблестроения отвечает алюминиевая бронза — сплав, содержащий 90 % меди и 10 % алюминия, устойчивый к действию соленой воды и разбавленных кислот и превосходящий чистую медь по прочности. Значительное количество алюминия идет на производство электрических проводов.

Методом алюмотермии в промышленности получают такие металлы, как марганец, ниобий, титан и вольфрам. Алюмотермией можно использовать для восстановления даже щелочных металлов, например натрия.

Искусственно выращиваемые из расплава Al_2O_3 рубины используют в квантовых генераторах (лазерах). Благодаря высокой твердости из них также изготавливают опорные камни для часовых механизмов.

Галлий и индий входят в состав полупроводниковых материалов, например арсенида галлия GaAs и арсенида индия InAs.

Биологическая роль. Для человеческого организма бор является биогенным элементом, но его физиологическая роль еще недостаточно изучена. Хорошо известно, что бор необходим для развития высших растений, поэтому его включают в состав минеральных удобрений. Ежегодная норма внесения бора (в виде борной кислоты или буры) в почву составляет от 0,5 до 1,5 кг/га. В медицине растворы борной кислоты используют как антисептическое средство.

Алюминий в человеческом организме является примесным элементом. Избыток алюминия приводит к негативным последствиям, так как ионы Al^{3+} , образуя прочные комплексные соединения с биолигандами, вытесняют ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} и блокируют активные центры ряда ферментов.

Соли алюминия, в частности алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, применяют в медицине для полосканий и промываний при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. Фармакологическое действие солей алюминия в этих случаях тоже основано на способности ионов алюминия образовывать с белками прочные комплексы. Это приводит к гибели микробных клеток, что ослабляет воспалительный процесс.

Биологическая роль галлия и индия до настоящего времени не выяснена; их соединения в медицине не применяют.

Таллий в отличие от других элементов 13-й группы очень токсичен. Причина токсичности заключается в том, что ион Tl^+ связывает ферменты, содержащие серу, подавляя их активность. Предельно допустимая концентрация

таллия в воде составляет $0,0001 \text{ мг/м}^3$. Симптомом отравления солями таллия является выпадение волос. Из-за высокой токсичности применение таллия и его соединений крайне ограничено.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления характерны для элементов 13-й группы?
2. Какой из элементов 13-й группы наиболее распространен в природе?
3. Как изменяются свойства простых веществ в ряду $\text{B} - \text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$?
4. В каких кислотах растворяются: а) бор; б) алюминий; в) галлий; г) индий; д) таллий? Напишите уравнения реакций.
5. Изобразите структурную формулу простейшего борана. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают бораны?
6. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов 13-й группы? Напишите их формулы и расположите в порядке усиления основных свойств.
7. Напишите уравнение электролитической диссоциации ортоборной кислоты в водном растворе. Назовите образующийся анион.
8. Напишите формулу буры. Какая реакция обуславливает щелочную среду ее водных растворов?
9. Какие металлы 13-й группы растворяются в водных растворах щелочей? Напишите уравнения реакций. Объясните, почему они не растворяются в воде.
10. Почему с помощью обменной реакции нельзя получить в водном растворе: а) карбонат алюминия; б) сульфид алюминия?

22.1. Общая характеристика

К элементам 14-й группы¹ Периодической системы относят углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Электронная конфигурация валентных орбиталей атомов элементов 14-й группы: ns^2np^2 . Наличие четырех валентных электронов определяет максимально возможную степень окисления атомов +4. Кроме того, возможно образование химических связей с участием только двух неспаренных *np*-электронов, а значит, возможна и промежуточная степень окисления атомов +2. Состояние окисления +2 для углерода, кремния и германия неустойчиво², для олова встречается наравне с +4, а для свинца — наиболее характерно. Таким образом, в 14-й группе, как и в 13, 15 и 16-й группах, с увеличением атомного номера устойчивость высшей степени окисления понижается. До завершения внешнего уровня атомам элементов 14-й группы не хватает 4 электронов, что и определяет для них минимальную отрицательную степень окисления –4.

Важнейшие свойства атомов элементов 14-й группы представлены в табл. 22.1. От углерода к свинцу увеличиваются размеры атомов и уменьшаются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность, что приводит к изменению природы элементов: углерод и кремний — неметаллы, германий занимает промежуточное положение между неметаллами и металлами, олово и свинец — металлы.

Таблица 22.1. Свойства атомов элементов 14-й группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Ковалентный радиус атома, пм	77	118	122	141	147
Энергия ионизации I_1 , эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Сродство к электрону, эВ	1,26	1,39	1,23	1,11	0,36
Электроотрицательность	2,5	1,7	2,0	1,7	1,6

Углерод — элемент средней распространенности. Он встречается в виде простых веществ (графит, алмаз), а также в виде углекислого газа и много-

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа IV группы (IVA подгруппа).

² Единственное устойчивое неорганическое соединение углерода в состоянии +2 — это оксид CO.

численных минералов класса карбонатов (например, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцит CaCO_3). Большое практическое значение имеют природный газ и нефть — смеси различных соединений углерода и водорода, а также каменный уголь, представляющий собой не полностью закристаллизованный графит с примесью органических веществ.

Кремний — один из самых распространенных элементов. Его основные минералы — кварц SiO_2 и многочисленные силикаты и алюмосиликаты. Примеры силикатных минералов — волластонит CaSiO_3 , диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, серпентин $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Олово — элемент средней распространенности, германий и свинец — малораспространенные элементы. Важнейшими минералами олова и свинца являются касситерит SnO_2 и галенит PbS . Германий в основном содержится в виде примеси в сульфидных рудах меди, цинка и серебра и в оксидных железных рудах. Его собственные минералы встречаются редко и не имеют промышленного значения.

22.2. Физические и химические свойства простых веществ

Углерод образует несколько аллотропных модификаций. Среди них — кристаллы с атомной структурой (алмаз, графит и лонсдейлит), цепочечные полимеры (карбин) и молекулярные вещества (фуллерены).

Стандартным состоянием элемента углерода является *графит*. Это наиболее распространенная и устойчивая при обычных условиях модификация. Кристаллическая структура графита состоит из слоев, образованных плоскими шестичленными углеродными циклами (рис. 22.1, *а*). Соседние атомы в этих циклах соединены друг с другом ковалентными связями длиной 142 пм. Между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса, поэтому межслоевые расстояния значительно больше и равны 335 пм.

Слоистое строение графита приводит к тому, что графит легко расщепляется на очень тонкие пластинки или чешуйки, а его свойства в направлениях, перпендикулярном и параллельном слоям, сильно различаются. Например, в направлении, параллельном слоям, графит имеет такую же высокую элек-

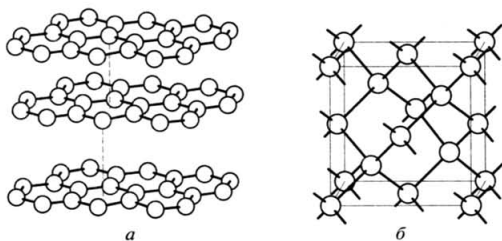


Рис. 22.1. Фрагмент кристаллической структуры графита (*а*) и алмаза (*б*)

тропроводность, как и металлы, а в направлении, перпендикулярном слоям, его электропроводность в 135 раз меньше.

В древесном угле и саже, которые называют *аморфным углеродом*, крохотные кусочки графитовых слоев расположены неупорядоченно относительно друг друга.

Важнейшим свойством аморфного углерода является его большая удельная поверхность, которая после специальной обработки увеличивается до 200—300 м²/г. При этом образуется так называемый *активированный уголь*, который обладает способностью поглощать молекулы примесей, содержащихся в воде и в воздухе.

В кристалле *алмаза* каждый атом образует с четырьмя соседними атомами σ -связи длиной 155 пм, направленные к вершинам тетраэдра (рис. 22.1, б). Алмазы обладают высокой твердостью, хрупкостью и не проводят электрический ток. Не содержащие примесей кристаллы алмаза бесцветные. При нагревании под атмосферным давлением алмазы превращаются в графит.

В кристаллической структуре *лонсдейлита*, как и в структуре алмаза, каждый атом находится в тетраэдрическом окружении, но эти тетраэдры иначе соединены друг с другом. Частицы лонсдейлита найдены в метеоритных краях.

Карбин состоит из очень длинных прямолинейных цепочек



Молекулы *фуллеренов* напоминают по форме футбольные мячи, поверхность которых образована пяти- и шестиугольниками. Первым был получен фуллерен C_{60} (рис. 22.2). В настоящее время известны и более крупные молекулы, вплоть до C_{540} .

Кремний и германий — твердые хрупкие вещества серого цвета, строение которых аналогично строению алмаза. Они обладают полупроводниковыми свойствами.

Олово, как отмечалось в подразд. 9.14.1, существует в виде двух аллотропных форм — белого олова и серого олова. *Белое олово* — металлическая модификация, устойчивая выше 14 °С. Ниже этой температуры устойчиво серое

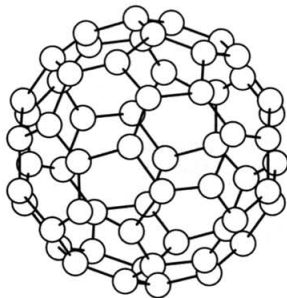


Рис. 22.2. Строение молекулы фуллерена C_{60}

олово — хрупкое вещество алмазоподобного строения, обладающее полупроводниковыми свойствами.

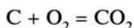
Превращение белого олова в серое сопровождается увеличением объема на 25 % (табл. 22.2). В результате оловянные изделия рассыпаются в мелкий порошок. Это явление называют «оловянной чумой».

Свинец — мягкий серебристо-серый металл.

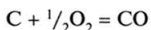
Свойства простых веществ элементов 14-й группы представлены в табл. 22.2.

При переходе от углерода к свинцу происходит некоторое увеличение химической активности простых веществ.

При взаимодействии всех форм углерода с избытком кислорода образуется оксид углерода(IV):

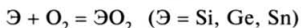


в условиях недостатка кислорода — оксид углерода(II):



Алмаз более инертен, чем уголь и графит. Его окисление происходит медленнее и требует более высоких температур.

Кремний, германий и олово при нагревании с кислородом дают только диоксиды:



В результате взаимодействия свинца с кислородом воздуха при температуре 400 — 500 °С образуется двойной оксид Pb_3O_4 ($\text{Pb}_2^{\text{+2}}\text{Pb}^{\text{+4}}\text{O}_4$):

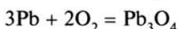
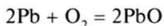


Таблица 22.2. Свойства простых веществ элементов 14-й группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Температура плавления, °С	—*	1 420	937	232	327
Температура кипения, °С	4 830	3 280	2 850	1 623	1 751
Энтальпия атомизации, кДж/моль	715	469	377	301	197
Плотность, г/см ³	2,27 (графит) 3,51 (алмаз)	2,33	5,32	7,26 (белое) 5,77 (серое)	11,34
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $\text{Э}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Э}$	—	—	0,24	−0,14	−0,13

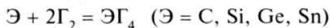
* При атмосферном давлении графит не плавится, а возгоняется.

при более высоких температурах — оксид PbO :

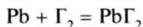


Все простые вещества, образованные элементами 14-й группы, взаимодействуют с галогенами.

Реакции, как правило, идут при нагревании. Во всех случаях кроме свинца образуются тетрагалогениды:

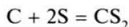


Свинец дает дигалогениды:

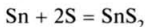
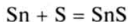


хотя при взаимодействии с фтором можно получить и тетрафторид PbF_4 .

При нагревании углерода с серой образуется дисульфид углерода (сероуглерод):

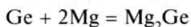
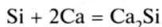
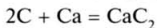


Кремний, германий и олово в зависимости от условий проведения реакций дают как сульфиды, так и дисульфиды, например:

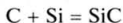


Единственным продуктом реакции свинца с серой является сульфид свинца(II) PbS .

Все простые вещества 14-й группы при высокой температуре реагируют с металлами, образуя карбиды, силициды, германиды:



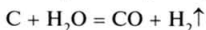
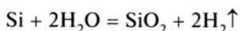
Карбиды могут образовываться и при реакции углерода с неметаллами, например при нагревании смеси графита и кремния до 1200°C :



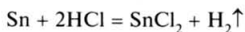
По типу химической связи карбиды подобно гидридам и оксидам подразделяют на ионные (солеобразные), металлоподобные и ковалентные.

Ионные карбиды образованы наименее электроотрицательными металлами 1, 2 и 13-й групп, *металлоподобные* — переходными металлами. Среди металлоподобных карбидов встречаются вещества с ценными эксплуатационными свойствами. Например, твердость чугуна обусловлена присутствием в нем кристаллов Fe_3C . Среди *ковалентных карбидов* можно выделить карборунд SiC . Он лишь немного уступает алмазу по твердости.

Простые вещества элементов 14-й группы вытесняют из перегретого до $500\text{—}800^\circ\text{C}$ водяного пара водород и превращаются в оксиды, например:



С разбавленными соляной и серной кислотами углерод, кремний и германий не взаимодействуют. Олово и свинец, судя по значениям их стандартных электродных потенциалов, способны вытеснять из растворов этих кислот водород, образуя соли олова(II) и свинца(II). Однако с заметной скоростью в разбавленных кислотах растворяется только олово:



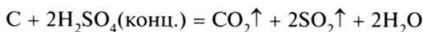
Протеканию реакций с участием свинца препятствуют большое перенапряжение выделения водорода на свинцовой поверхности и образующиеся на поверхности металла малорастворимые соли — сульфаты и хлориды.

Разбавленной азотной кислотой при нагревании олово и свинец окисляются до состояния +2:

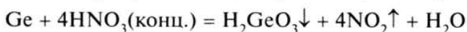
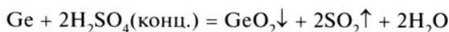


С сильными окислителями — концентрированной азотной кислотой и горячей концентрированной серной кислотой — реакции простых веществ, образованных элементами 14-й группы, идут по-разному.

Углерод окисляется до диоксида CO_2 :



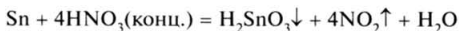
Кремний пассивируется вследствие образования на его поверхности оксидной пленки. Германий медленно превращается в оксид германия(IV) GeO_2 или германиевую кислоту H_2GeO_3 :



Концентрированная серная кислота окисляет олово и свинец до состояния окисления +2:

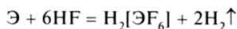


Окисление олова концентрированной азотной кислотой протекает с образованием оловянной кислоты:

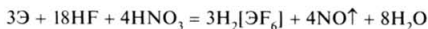


Свинец концентрированной азотной кислотой пассивируется.

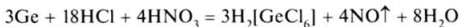
Кремний и германий реагируют с концентрированной плавиковой кислотой:



и со смесью концентрированных плавиковой и азотной кислот:

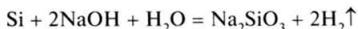


Германий аналогичным образом реагирует и с «царской водкой»:



В результате этих реакций происходит не только окисление элемента 14-й группы, но и образование гексагалогенидных комплексных ионов.

По отношению к щелочам углерод и германий устойчивы. Кремний вытесняет из щелочных растворов водород, образуя соли кремниевой кислоты — силикаты:



Олово и свинец при нагревании с концентрированными растворами щелочей дают гидроксостаннаты(II) и гидроксоплюмбаты(II):



причем со свинцом эта реакция протекает крайне медленно.

22.3. Получение простых веществ

Графит и алмазы добывают непосредственно из природных месторождений, а также их искусственно синтезируют. Графит получают разложением природного газа при высокой температуре (до 3 000 °С). Кристаллы алмазов выращивают при действии на графит высокого давления (более 40 тыс. атм) в сочетании с высокой температурой (~ 1 500 °С).

В больших количествах производят аморфный углерод. В виде древесного угля его получают термическим разложением древесины, в виде кокса — нагреванием каменного угля до 1 000 °С без доступа кислорода, в виде активированного угля — прокаливанием мокрого древесного угля в специальных печах.

Кремний, германий, олово и свинец восстанавливают из их оксидов (SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO) углем. Оксиды кремния и олова присутствуют в природе, а оксиды германия и свинца получают обжигом на воздухе сульфидных руд, содержащих эти элементы.

22.4. Соединения элементов 14-й группы с водородом

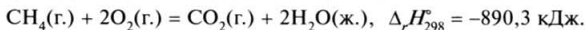
Соединения углерода с водородом — *углеводороды* очень многочисленны. Это обусловлено склонностью атомов углерода к образованию цепочек самого различного строения и практически любой длины. Изучение свойств водородных соединений углерода является предметом органической химии. В настоящем подразделе дана только краткая характеристика простейшего углеводорода — метана CH_4 . При обычных условиях метан — газ без цвета и запаха. Он мало растворим в воде (0,0013 моль/л при температуре 25 °С). Молекула CH_4 представляет собой тетраэдр с атомом углерода в центре (см. рис. 9.25, б).

В принципе, метан может быть получен при непосредственном взаимодействии углерода и водорода:

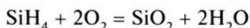


Однако на практике эту реакцию не используют. Гораздо проще выделять метан из природного газа, в котором его содержание составляет от 84 до 99 %.

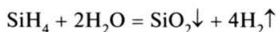
В промышленности и быту метан используют в качестве топлива, так как на воздухе он сгорает с выделением большого количества теплоты:



Соединения кремния с водородом называют *силанами*. Как и углеводороды, они содержат цепочки из атомов кремния, однако их устойчивость резко уменьшается с увеличением длины цепи. Даже простейший представитель этого класса соединений моносилан SiH_4 устойчив только в инертной атмосфере. При контакте с кислородом воздуха силан быстро окисляется, иногда даже с самовоспламенением:



Из воды моносилан вытесняет водород:



Водородные соединения германия — *германы* физическим и химическим свойствам очень похожи на силаны. Гидриды олова очень неустойчивы, а соединения свинца с водородом не получены.

22.5. Кислородные соединения элементов 14-й группы

22.5.1. Оксиды углерода и угольная кислота

Углерод образует два устойчивых оксида — CO и CO_2 .

Оксид углерода(II), или *монооксид углерода*, *угарный газ*, CO — это бесцветный, не имеющий запаха, очень ядовитый газ. Предельно допустимая концентрация оксида углерода(II) в воздухе — 3 мг/м^3 .

Отравляющее действие угарного газа обусловлено тем, что молекулы CO очень прочно соединяются с ионами Fe^{2+} , входящими в состав гемоглобина (см. рис. 28.1 на с. 457). В результате координационное место, к которому должны присоединяться молекулы O_2 , оказывается занятым и способность гемоглобина к переносу кислорода в организме утрачивается.

Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы CO показана на рис. 9.20, а. Как отмечалось в подразд. 9.10, связь в молекуле CO очень прочная (1070 кДж/моль). Атом кислорода молекулы CO имеет положительный эффективный заряд, строение молекулы описывается формулой:



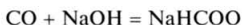
Оксид углерода(II) образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода, а также при взаимодействии раскаленного угля с водой или с углекислым газом:



В лаборатории оксид углерода(II) получают взаимодействием муравьиной кислоты HCOOH с концентрированной серной кислотой:

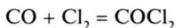
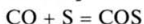
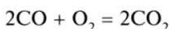


Оксид углерода(II) мало растворим в воде (0,0009 моль/л при температуре 25 °С) и считается безразличным оксидом. Однако при нагревании и высоком давлении оксид CO взаимодействует с расплавами щелочей, образуя соли муравьиной кислоты — формиаты:



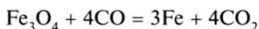
Эта и предыдущая реакции позволяют формально считать оксид углерода(II) кислотным.

При повышенных температурах оксид CO реагирует с кислородом, серой и хлором:

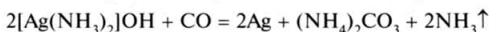
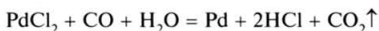


В последней реакции образуется сильно ядовитое соединение COCl_2 — фосген.

Восстановительную способность оксида углерода(II) широко используют в металлургии при получении различных металлов (Ag , Co , Ni , Cu , Mn , Fe и др.) из их оксидов. Процессы проводят при повышенной температуре. Например, в доменных печах, где выплавляют железо, температура достигает 1 000 °С:



Некоторые благородные металлы восстанавливаются оксидом углерода(II) из их солей и комплексных соединений уже при комнатной температуре:



Молекулы CO могут выполнять роль лигандов и образовывать комплексные соединения — *карбонилы*, например $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Оксид углерода(IV), или *диоксид углерода*, *углекислый газ*, CO_2 при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха. При охлаждении под атмосферным давлением он не сжижается, а переходит при температуре $-78,5^\circ\text{C}$ в кристаллическое состояние, так как атмосферное давление ниже давления тройной точки CO_2 (см. подразд. 4.7). Для того чтобы при комнатной температуре превратить диоксид углерода в жидкость, необходимо обе-

спечить давление не менее 60 атм. Именно под этим давлением в виде жидкости его и хранят в специальных баллонах.

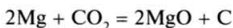
В промышленных масштабах углекислый газ получают термическим разложением природных карбонатов:



В лабораторных условиях для этого используют реакцию карбоната кальция с соляной кислотой:



При взаимодействии с активными металлами оксид углерода(IV) проявляет очень слабые окислительные свойства. Например, горящая на воздухе магниевая лента продолжает гореть и в колбе, заполненной углекислым газом:

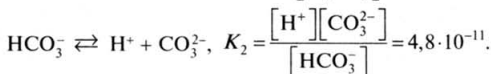
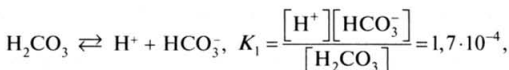


Оксид углерода(IV) растворяется в воде гораздо лучше, чем оксид углерода(II): 0,031 моль/л при температуре 25 °С. При этом молекулы CO_2 гидратируются и участвуют в обратимой реакции образования угольной кислоты H_2CO_3 :



Равновесие этой реакции сильно смещено влево, поэтому молекул H_2CO_3 в растворе мало.

Угольная кислота H_2CO_3 является слабой двухосновной кислотой:



Вместо константы K_1 , которую называют «истинной», обычно используют так называемую «кажущуюся» константу K_1^* , учитывающую, что в растворе присутствует не только угольная кислота, но и гидратированные молекулы углекислого газа:

$$K_1^* = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

Угольная кислота образует средние соли — *карбонаты* (например, Na_2CO_3) и кислые соли *гидрокарбонаты* (например, NaHCO_3). Среди минералов нередко встречаются основные карбонаты, например малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и гидроцеруссит $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

В водных растворах карбонат-ионы гидролизуются, создавая сильнощелочную среду:



Например, pH 0,1 М раствора Na_2CO_3 равен 10,3.

Гидрокарбонат-ионы подвергаются гидролизу в меньшей степени:



Так, pH 0,1 М раствора NaHCO_3 равен 8,3.

В лабораторной практике используют *карбонатную буферную систему*, в состав которой входят средняя и кислая соли угольной кислоты. Значение pH этой буферной системы рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

В крови человека действует *гидрокарбонатная буферная система*, состоящая из растворенного в крови углекислого газа и гидрокарбонат-ионов. Для этой системы pH вычисляют по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_1^* - \lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Гидрокарбонатная буферная система обеспечивает постоянное значение pH вод Мирового океана, равное $8,0 \pm 0,2$.

22.5.2. Оксид кремния и кремниевые кислоты

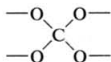
В отличие от газообразного молекулярного оксида углерода(IV) CO_2 *оксид кремния(IV) (диоксид кремния, кремнезем)* SiO_2 является твердым веществом с атомной кристаллической решеткой. Изменение строения оксида при переходе от углерода к кремнию объясняется тем, что двойная связь углерода с кислородом гораздо прочнее двух одинарных, а для кремния, наоборот, энергетически выгодно образование именно одинарных связей $\text{Si}-\text{O}$.

Используя значения энергий одинарных и двойных связей:

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
$\text{C}-\text{O}$	334	$\text{Si}-\text{O}$	443
$\text{C}=\text{O}$	804	$\text{Si}=\text{O}$	637

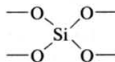
рассчитаем энергетический выигрыш при образовании связей разного типа в оксидах:

$$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ 2 \cdot 804 = 1608 \text{ кДж/моль} \end{array}$$



$$4 \cdot 334 = 1336 \text{ кДж/моль}$$

$$\begin{array}{c} \text{O}=\text{Si}=\text{O} \\ 2 \cdot 637 = 1274 \text{ кДж/моль} \end{array}$$



$$4 \cdot 443 = 1772 \text{ кДж/моль}$$

Результаты расчета подтверждают приведенные выше утверждения.

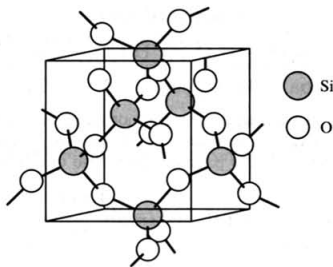
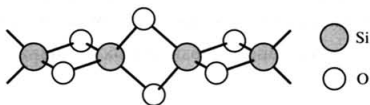


Рис. 22.3. Кристаллическая структура кварца

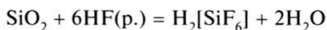
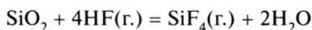
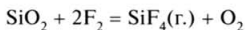
Диоксид кремния образует большое число полиморфных модификаций. Абсолютное большинство из них¹ построено из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных друг с другом общими вершинами, т.е. через общий атом кислорода. Три встречающиеся в природе кристаллические модификации кремнезема — кварц, кристобалит и тридимит — отличаются только взаимным расположением тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Наиболее распространенной формой является кварц (рис. 22.3); его прозрачные бесцветные кристаллы называют горным хрусталем. В присутствии примесей кварц приобретает окраску и образует различные драгоценные и полудрагоценные камни — фиолетовый аметист, зеленый хризопраз, желтый цитрин и т.д.

Особой модификацией оксида SiO_2 является *волокнистый кремнезем*. В его структуре тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ соединяются не вершинами, а ребрами с образованием длинных цепей:



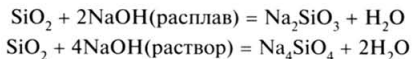
В аморфной модификации SiO_2 — кварцевом стекле тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ расположены неупорядоченно относительно друг друга.

Диоксид кремния взаимодействует с фтором, фтороводородом и плавиковой кислотой:



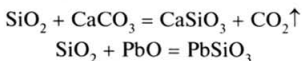
В расплавах и растворах щелочей кремнезем растворяется с образованием *силикатов* — солей кремниевой кислоты, или, точнее говоря, солей кремниевых кислот, например:

¹ Только в стишовите, образующемся при очень высоком давлении, атомы кислорода образуют октаэдрическое окружение атомов кремния.



Соли Na_2SiO_3 и Na_4SiO_4 называют соответственно метасиликатом натрия и ортосиликатом натрия. В кристаллических структурах этих солей тоже присутствуют тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. В ортосиликатах каждый такой тетраэдр является отдельным анионом, а в метасиликатах тетраэдры соединяются в кольца или бесконечные цепочки за счет общих вершин — мостиковых атомов кислорода.

Силикаты образуются также при спекании или сплавлении оксида SiO_2 с карбонатами и оксидами различных металлов, например:



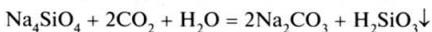
Хорошо растворяются в воде только силикаты щелочных металлов: Na_4SiO_4 , K_2SiO_3 и т. п. Силикат натрия называют *растворимым стеклом*, а соответствующие водные растворы — *жидким стеклом*.

В воде оксид SiO_2 не растворяется, поэтому кремниевые кислоты получают косвенным путем — взаимодействием растворимых силикатов с кислотами, например:



На самом деле, в полученном таким образом осадке содержится не одна метакремниевая кислота, а смесь кремниевых кислот, состав которых описывают общей формулой $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В растворе остается небольшое количество кислоты состава H_4SiO_4 .

Все *кремниевые кислоты* очень слабые, константы их диссоциации по первой ступени $\sim 10^{-10}$. Поэтому из солей их вытесняет даже угольная кислота:



В водных растворах силикат-ионы сильно гидролизуются, создавая щелочную среду.

Осторожное высушивание осадка кремниевых кислот приводит к образованию пористой массы, называемой *силикагелем*. Благодаря очень большой удельной площади поверхности (10^2 — 10^3 м²/г) силикагель является прекрасным поглотителем воды и ряда других веществ. Он также может быть катализатором или подложкой под каталитически активное вещество.

Среди силикатов, получаемых искусственным путем, наиболее важным является *стекло*. Состав обычного стекла приблизительно описывают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

У стекла нет ни определенной структуры, ни определенной температуры плавления — при нагревании оно постепенно размягчается. При помощи различных добавок стеклу можно придать определенный цвет, повысить или понизить температуру его размягчения, изменить коэффициент термического расширения и т. д. Например, стекло, в состав которого введен оксид кобальта(II), приобретает синий цвет; стекло, содержащее оксиды ванадия, практически полностью задерживает ультрафиолетовые лучи. Хрусталь — это стекло, содержащее до 35 % оксида свинца(II) и обладающее благодаря этому высоким показателем преломления света.

22.5.3. Алюмосиликаты

Алюмосиликаты — самый распространенный класс минералов, на долю которых приходится около 50 % массы земной коры. Их кристаллические структуры построены из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, соединенных друг с другом общими вершинами — атомами кислорода и образующих алюмокремнекислородные полимерные анионы. В пустотах между анионами располагаются катионы (обычно Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и молекулы воды.

Поскольку тетраэдры $[\text{ЭO}_4]$ могут соединяться друг с другом огромным числом способов, кристаллические структуры алюмосиликатов исключительно разнообразны, а соответствующие минералы подразделяют на несколько групп.

В алюмосиликатах *группы полевых шпатов* тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ образуют трехмерные каркасы. Наиболее известными представителями этой группы являются минералы ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

В алюмосиликатах *группы слюды* тетраэдры $[\text{ЭO}_4]$ образуют слои, между которыми располагаются межслоевые ионы. Из минералов этой группы более всего распространен мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Слоистая структура слюды определяет ее механические свойства — она легко раскалывается на тонкие пластинки.

Большой практический интерес представляют *цеолиты* — природные и искусственные алюмосиликаты, в которых тетраэдры $[\text{ЭO}_4]$ образуют ажурные конструкции с большими пустотами, пронизанные широкими каналами. Пустоты могут быть заполнены противоионами, а также молекулами воды, которые довольно прочно удерживаются за счет водородных связей. При нагревании в вакууме газообразная вода удаляется из пустот и каналов, при этом порошок цеолита как будто вскипает¹. Способность обратимо поглощать воду позволяет использовать цеолиты для поддержания постоянной влажности воздуха.

В искусственно получаемых цеолитах пустоты и каналы имеют заданные размеры, обычно от 300 до 1 200 пм. Такие цеолиты используют как «молекулярные сита» для избирательного поглощения определенных молекул. Например, при диаметре каналов 350 пм цеолит может поглощать молекулы O_2 , N_2 и H_2 . Однако более крупные молекулы, такие как CH_4 , в эти отверстия не войдут.

22.5.4. Оксид германия и германиевая кислота

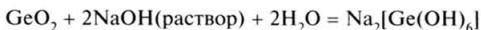
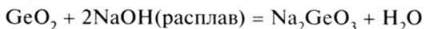
Диоксид германия GeO_2 существует в виде двух кристаллических модификаций α и β . Структура устойчивой при комнатной температуре α -формы содержит атомы германия, которые окружены атомами кислорода, образующими искаженные октаэдры.

Метастабильная β -форма имеет такое же строение, как кварц, но она заметно лучше, чем SiO_2 , растворима в воде (0,04 моль/л при температуре 20 °C).

¹ Это явление и объясняет название «цеолит», которое в переводе с греческого означает «кипящий камень».

Растворы GeO_2 имеют кислую среду и обладают заметной электропроводностью.

С щелочами диоксид германия образует германаты:

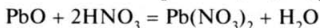


Вследствие гидролиза растворы германатов имеют сильнощелочную среду. При добавлении к ним кислот образуется осадок гидрата оксида $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, называемого *германиевой кислотой*.

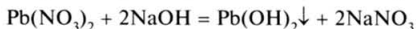
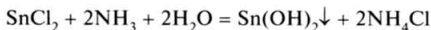
22.5.5. Оксиды и гидроксиды олова и свинца

Олово и свинец образуют оксиды SnO и PbO и диоксиды — SnO_2 и PbO_2 . У свинца также есть двойной оксид Pb_3O_4 .

Оксиды олова(II) SnO и *свинца(II)* PbO взаимодействуют с растворами кислот и щелочей, т.е. являются амфотерными:



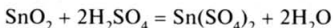
С водой оксиды SnO и PbO не реагируют, поэтому их гидроксиды в виде белых осадков получают косвенным путем, например взаимодействием соответствующих солей¹ с растворами оснований:



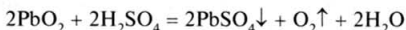
Так же как и оксиды, *гидроксиды олова(II)* и *свинца(II)* амфотерны. При этом кислотные и основные свойства гидроксида $\text{Sn}(\text{OH})_2$ выражены примерно в равной степени, тогда как для $\text{Pb}(\text{OH})_2$ основные свойства преобладают. Соли олова(II) и свинца (II) в растворах сильно гидролизуются.

Белый *диоксид олова* SnO_2 и темно-коричневый (или черный) *диоксид свинца* PbO_2 не реагируют ни с водой, ни с разбавленными растворами кислот и щелочей.

При продолжительном нагревании оксида SnO_2 с концентрированной серной кислотой образуется сульфат олова(IV):

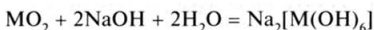


Реакция с участием оксида PbO_2 в аналогичных условиях протекает с восстановлением до Pb^{2+} :

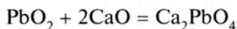


¹ Среди распространенных солей свинца(II) хорошо растворимы в воде только нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Диоксиды олова и свинца медленно растворяются в горячих концентрированных растворах щелочей, образуя анионные гидроксокомплексы:



Взаимодействие с расплавленными щелочами, а также спекание с основными оксидами приводит к образованию безводных станнатов и плюмбатов:

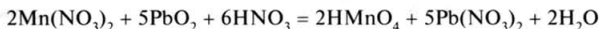


При подкислении растворов станнатов выделяется осадок *оловянной кислоты*¹:



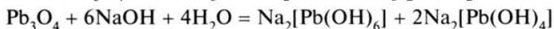
Свежеприготовленная оловянная кислота проявляет амфотерные свойства, т.е. растворяется в кислотах и щелочах, но при продолжительном хранении она теряет часть воды и переходит в химически инертную модификацию. Добавление кислоты к растворам плюмбатов приводит к образованию осадка PbO_2 .

Для свинца степень окисления +4 неустойчива, поэтому его диоксид PbO_2 является очень сильным окислителем ($E^\circ_{\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}} = +1,46 \text{ В}$). В кислой среде он, например, окисляет хлорид-ионы до хлора, ионы Mn^{2+} — до перманганат-ионов:



Диоксид олова SnO_2 устойчив и не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

Оксид Pb_3O_4 — кристаллическое вещество оранжево-красного цвета, известное под названием «свинцовый сурик». В реакциях с кислотами и щелочами оксид Pb_3O_4 дает смесь соединений свинца(II) и свинца(IV):



22.6. Галогениды элементов 14-й группы

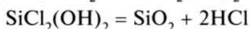
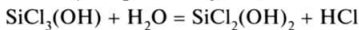
Углерод и кремний образуют с галогенами соединения состава ЭГ_4 . Все они имеют молекулярное строение и, соответственно, низкие температуры плавления и кипения. Например, при стандартных условиях фториды CF_4 , SiF_4 — газы, CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 — жидкости, CBr_4 , Cl_4 и SiI_4 — легкоплавкие кристаллические вещества. Устойчивость тетрагалогенидов углерода резко уменьшается при переходе от CF_4 к Cl_4 . Тетрафторметан CF_4 в отношении устойчивости уникален, он не смешивается ни с водой, ни с органическими растворителями, инертен по отношению к кислотам, щелочам и вообще к

¹ В действительности оловянная кислота не имеет постоянного состава и ее формула условна.

большинству химических веществ. Тетрахлорметан CCl_4 довольно широко используют в качестве растворителя для многих неполярных веществ. Постепенно взаимодействуя с растворами щелочей, он, как и галогениды CBr_4 и CI_4 , дает соли угольной кислоты:



Тетрагалогениды кремния в отличие от аналогичных соединений углерода активно реагируют с водой и ее парами. Так, галогениды SiCl_4 и SiBr_4 «дымят» при контакте с влажным воздухом, превращаясь сначала в гидроксогалогениды, а затем в оксид SiO_2 :



Германий, олово и свинец образуют два семейства галогенидов — дигалогениды MG_2 и тетрагалогениды MG_4 . Для свинца более устойчивы соединения PbG_2 , для германия — GeG_4 . Среди этих веществ — молекулярные соединения (SnCl_4 , SnBr_4 , SnI_4), соединения с преимущественно ионным типом связи (PbF_2 , SnF_4 , PbF_4), а также соединения промежуточного типа (SnG_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2). Тетрагалогениды германия, олова и свинца при взаимодействии с водой гидролизуются. Дигалогениды германия и олова хорошо растворимы в воде, дигалогениды свинца — малорастворимы.

22.7. Азотсодержащие соединения углерода

Наиболее важным неорганическим соединением, содержащим углерод и азот, является *циановодород* HCN ; его водный раствор называют *циановодородной*, или *синильной, кислотой*. Это очень слабая кислота, которая диссоциирует в незначительной степени:



Циановодородная кислота и ее соли (*цианиды*) очень ядовиты.

Отравляющее действие цианид-ионов обусловлено тем, что они очень прочно присоединяются к ионам железа, входящим в состав гемоглобина, миоглобина и цитохромов, блокируя тем самым работу цепи дыхания.

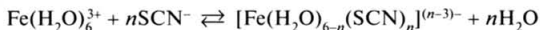
При взаимодействии цианидов с серой получают *тиоцианаты* — соли *тиоциановой кислоты* HSCN :



Тиоциановую кислоту называют также *роданистоводородной кислотой*, а ее соли — *роданидами*. Устойчива кислота HSCN только в разбавленных растворах. Это довольно сильная кислота, ее константа диссоциации $K = 0,14$, поэтому тиоцианаты в растворах практически не подвергаются гидролизу.

Цианид- и тиоцианат-ионы являются лигандами во многих комплексных соединениях. Некоторые из этих соединений участвуют в качественных ре-

акциях. Например, ион Fe^{3+} обнаруживают по образованию его тиоцианатного комплекса темно-красного цвета (цвета крови):



22.8. Координационные соединения элементов 14-й группы

Все элементы 14-й группы в степени окисления +4, кроме углерода, образуют галогенидные комплексы. Тетрафторид кремния при растворении в концентрированных растворах плавиковой кислоты образует кремнефтористоводородную кислоту $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Это сильная кислота, диссоциирующая с образованием комплексных анионов $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Ее соли называют гексафторосиликатами.

Для германия, имеющего больший, чем кремний, радиус, известны комплексы как с фторид-, так и с хлорид-ионами: $[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{GeCl}_6]^{2-}$. Олово(IV) образует комплексы $[\text{Sn}\Gamma_6]^{2-}$ со всеми галогенид-ионами. Вследствие высокой окислительной способности свинца(IV) устойчивыми являются только его фторидные и хлоридные комплексы.

Олово(II) и свинец(II) тоже образуют галогенидные комплексы. Наиболее типичны для них комплексы $[\text{M}\Gamma_3]^-$ тригонально-пирамидального строения, однако при большом избытке ионов Γ^- возможны и более высокие координационные числа, вплоть до 6.

Как упоминалось в подразд. 22.5.4, 22.5.5, растворение в щелочных растворах оксидов Ge(IV), Sn(IV) и Pb(IV) приводит к образованию октаэдрических комплексных ионов $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$. При взаимодействии гидроксидов $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ с растворами щелочей образуются гидроксокомплексы $[\text{M}(\text{OH})_3]^-$, а при высокой концентрации щелочи можно получить анионы $[\text{M}(\text{OH})_4]^{2-}$ и даже $[\text{M}(\text{OH})_6]^{4-}$.

22.9. Применение и биологическая роль

Применение. Каменный уголь используют в качестве топлива и в металлургической промышленности для восстановления металлов из оксидов. Алмазы применяют для изготовления режущих инструментов, алмазную пыль — для приготовления абразивных материалов. Из графита делают электроды и скользящие контакты для электрических машин. Порошок графита входит в состав карандашных грифелей и графитовых смазок. Углеродное волокно служит наполнителем специальных пластмасс — углепластиков. Карбонат кальция — компонент отделочных материалов (побелки, штукатурки, шпатлевок). Кроме того, он служит сырьем в производстве такого важного строительного материала, как цемент. Карбонат натрия (сода) входит в состав стиральных порошков и применяется в качестве чистящего и дезинфицирующего средства.

Особо чистые германий и кремний используют в электронной промышленности как полупроводники.

Оксид кремния — сырье для производства многих строительных материалов: цемента, керамики, стекла и т.д. Из кварцевого стекла делают детали

оптических приборов; кристаллы кварца используют в стабилизаторах частоты, например в часах. Карбид кремния (карборунд) — один из самых распространенных абразивных материалов.

Олово и свинец входят в состав многочисленных сплавов. Например, бронза содержит до 20 % олова. Легкоплавким сплавом олова и свинца паяют электрические провода. Олово используют и в чистом виде — для создания защитных покрытий на поверхности железа (белая жечь), а также для изготовления специальной фольги — станиоли. Из свинцовых листов изготавливают экраны, защищающие от ионизирующего излучения. Большую часть добываемого свинца расходуют на производство свинцовых аккумуляторов.

Биологическая роль. Углерод входит в состав всех биомолекул — белков, углеводов, жиров, нуклеиновых кислот, гормонов и т. д.

Человеческий организм всегда содержит соединения кремния, но их биологическая роль пока не ясна. Некоторые живые организмы используют диоксид кремния. Например, из аморфного диоксида кремния построены «панцири» диатомовых водорослей, а также скелеты некоторых радиолярий и губок.

Физиологическая роль германия и олова пока не установлена. Известно, что попадание в организм больших количеств этих элементов может вызывать отравление. Все растворимые соединения свинца ядовиты, поэтому отработанные свинцовые аккумуляторы и прочие изделия, содержащие свинец, подлежат утилизации и специальной переработке. Предельно допустимая концентрация свинца в воде составляет 0,03 мг/л.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите степени окисления, характерные для элементов 14-й группы. Приведите примеры соединений в этих степенях окисления.
2. Какой из элементов 14-й группы наиболее распространен в природе?
3. Какие из элементов 14-й группы относят к металлам, какие — к неметаллам?
4. Назовите аллотропные модификации углерода. Какая из них наиболее устойчива в обычных условиях? Какую модификацию принимают за стандартное состояние элемента углерода?
5. Укажите продукты реакций простых веществ элементов 14-й группы с кислородом и галогенами.
6. С какими кислотами взаимодействует: а) углерод; б) кремний; в) германий; г) олово; д) свинец? Напишите уравнения реакций.
7. Перечислите элементы 14-й группы, реагирующие с растворами щелочей. Напишите уравнения реакций.
8. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов 14-й группы в степени окисления +2.
9. Напишите формулы оксидов и гидроксидов элементов 14-й группы в степени окисления +4 и расположите их в порядке убывания кислотных свойств.
10. Укажите степени окисления атомов свинца в двойном оксиде (сурике). Напишите уравнение реакции сурика с азотной кислотой.

23.1. Общая характеристика

В состав 3-й группы¹ Периодической системы входят элементы: скандий Sc, иттрий Y, лантан La и радиоактивный актиний Ac. Эти элементы образуют подгруппу скандия. Кроме того, к 3-й группе относят следующие за лантаном четырнадцать элементов семейства лантаноидов и следующие за актинием четырнадцать элементов семейства актиноидов².

К *семейству лантаноидов* относят церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, прометий Pm, самарий Sm, европий Eu, гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, тулий Tm, иттербий Yb и лютеций Lu. В химических формулах для лантаноидов часто используют символ Ln.

Семейство актиноидов образуют торий Th, протактиний Pa, уран U, нептуний Np, плутоний Pu, америций Am, кюрий Cm, берклий Bk, калифорний Cf, эйнштейний Es, фермий Fm, менделевий Md, нобелий No и лоуренсий Lr. Их обозначают символом An. Все актиноиды радиоактивны³. Чем тяжелее ядро атома элемента, тем быстрее происходит его распад. Например, период полураспада изотопа ^{238}U составляет $4,5 \cdot 10^9$ лет, а самого устойчивого из изотопов лоуренсия — 3 мин.

Скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов объединяют под названием *редкоземельные металлы*. Такое название обусловлено тем, что все эти элементы являются рассеянными и поэтому из руд удается выделить лишь небольшое количество их оксидов («земель»).

Некоторые свойства атомов скандия, иттрия, лантана и актиния представлены в табл. 23.1. Валентными у этих элементов являются один *d*-электрон и два *s*-электрона, поэтому максимально возможная их степень окисления в соединениях равна +3. Эта степень окисления является для данных элементов единственной.

Размеры атомов и ионные радиусы в ряду Sc — Y — La — Ac увеличиваются, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются.

Электронная конфигурация атомов лантаноидов описывается общей формулой $4f^n 5d^m 6s^2$, где $n = 2 - 14$; $m = 0, 1$. Для лантаноидов также наиболее

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа III группы (IIIB подгруппа).

² Существует мнение, что термины «лантаноиды» и «актиноиды» некорректны, так как суффикс «-оид» в греческом языке означает «похожий на». Если *f*-элементы шестого периода действительно во многом похожи на лантан, то между актинием и такими актиноидами, как торий, уран и плутоний, практически нет никакого сходства. По-видимому, более точным было бы название «актиниды», так как суффикс «-ид» означает «следующий за». Тем не менее термины «лантаноиды» и «актиноиды» являются на сегодняшний день общепринятыми.

³ Само явление радиоактивности было открыто при изучении соединений урана (А. Беккерель, 1896 г.).

Таблица 23.1. Свойства атомов элементов 3-й группы

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
Металлический радиус атома, пм	164	181	187	203
Радиус иона M^{3+} , пм	89	104	119	112
Энергия ионизации I_1 , эВ	6,56	6,22	6,1	5,1
Электроотрицательность	1,4	1,2	1,1	1,0

характерна степень окисления +3, однако в силу особенностей электронной конфигурации некоторые из них могут также находиться в состоянии +2 и +4.

Например, атомы церия и тербия с конфигурациями $4f^2 5d^0 6s^2$ и $4f^9 5d^0 6s^2$ могут отдавать 4 электрона (по два — с $4f$ - и $6s$ -подуровней), так что в образующихся ионах $4f$ -орбитали оказываются либо полностью вакантными (Ce^{4+}), либо занятыми одним электроном каждая (Tb^{4+}). Такую же устойчивую конфигурацию $4f^7$, как у иона Tb^{4+} , имеет ион Eu^{2+} , образующийся при отрыве от нейтрального атома Eu ($4f^7 5d^0 6s^2$) двух $6s$ -электронов. Поэтому для церия и тербия характерно состояние +4, а для европия типична степень окисления +2.

В ряду лантаноидов вследствие лантаноидного сжатия размеры атомов и их ионов M^{3+} убывают, хотя и не плавно, с ростом атомного номера.

Для актиноидов в отличие от редкоземельных металлов характерно многообразие степеней окисления: от +3 до +7.

Не все редкоземельные металлы являются редкими; скандий, иттрий, лантан и церий принадлежат к числу элементов средней распространенности. Однако все они рассеяны и сопутствуют в минералах другим элементам, а также друг другу. Поэтому их выделение из природных источников и разделение — сложная технологическая задача. Скандий сопутствует железу, марганцу, магнию, кальцию и цирконию. Его собственные минералы тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ и колбекит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ очень редки.

Иттрий, лантан и лантаноиды встречаются вместе. Их наиболее важные минералы — монацит $(Y, La, Ln, Th)PO_4$, лопарит $(Na, Ca, Ln)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6$, бастнезит $(La, Ln)(CO_3)F$. Радиоактивный прометий в земной коре практически отсутствует, его получают искусственным путем.

Из актиноидов в природе, преимущественно в рассеянном состоянии, встречаются торий и уран, а в виде микропримесей к урановым и ториевым рудам — актиний и протактиний. Остальные актиноиды получают искусственным путем. Плутоний является единственным химическим элементом, который производят в атомных реакторах в промышленных масштабах.

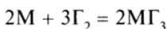
23.2. Физические и химические свойства простых веществ

Иттрий, лантан и актиний представляют собой мягкие серебристо-белые металлы. Скандий имеет желтоватый оттенок. Некоторые свойства этих металлов приведены в табл. 23.2.

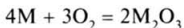
Таблица 23.2. Свойства металлов подгруппы скандия

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Температура плавления, °С	1 539	1 522	920	1 050
Температура кипения, °С	2 831	3 260	3 420	3 390
Энтальпия атомизации, кДж/моль	339	423	418	410
Плотность, г/см ³	3,0	4,47	6,16	10,1
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $M^{3+} + 3e^- = M$	-2,08	-2,37	-2,52	-2,6

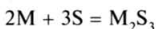
По химической активности металлы семейства скандия уступают только щелочным и щелочноземельным металлам. С галогенами они реагируют уже при комнатной температуре:



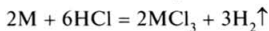
С кислородом при обычных условиях идет, хотя и медленно¹, реакция



Взаимодействие с другими неметаллами протекает при нагревании:



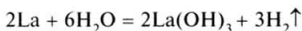
Стандартные электродные потенциалы металлов имеют отрицательные значения, сравнимые со значениями электродных потенциалов щелочноземельных металлов. Поэтому они вытесняют из разбавленных кислот водород:



Разбавленную азотную кислоту скандий, иттрий, лантан и актиний восстанавливают до NH_4NO_3 :



Скандий и иттрий по отношению к воде устойчивы, так как на воздухе они покрываются защитной оксидной пленкой. Лантан медленно вытесняет из воды водород:

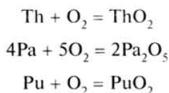


¹ Мелкодисперсные порошки лантана и лантаноидов на воздухе самовоспламеняются, что используют в «кремнях» зажигалок.

Из-за близости атомных и ионных радиусов и подобия электронных конфигураций атомов и ионов физические и особенно химические свойства лантаноидов весьма близки между собой.

Стандартные электродные потенциалы лантаноидов лежат в интервале от $-2,4$ до $-2,25$ В, поэтому все они вытесняют водород из воды и разбавленных кислот. С ростом атомного номера химическая активность лантаноидов немного снижается.

Актиноиды также реагируют с большинством неметаллов, растворяются в воде и кислотах. При горении в кислороде они образуют оксиды, соответствующие наиболее устойчивым степеням окисления, например:

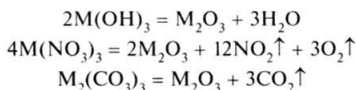


Уран при взаимодействии с кислородом дает двойной оксид состава U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$), содержащий металл в степенях окисления $+4$ и $+6$.

После выделения из руд оксидов металлов 3-й группы чистые металлы получают либо металлотермическими методами, либо электролизом.

23.3. Оксиды и гидроксиды металлов 3-й группы

Скандий, иттрий, лантан и актиний образуют оксиды M_2O_3 — белые тугоплавкие кристаллические вещества. Некоторые их свойства представлены в табл. 23.3. Получают оксиды взаимодействием металлов с кислородом, а также при термическом разложении гидроксидов, нитратов, карбонатов и других солей:



Оксид скандия Sc_2O_3 амфотерен с сильным преобладанием основных свойств. В кислотах он растворяется с образованием солей:

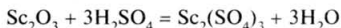
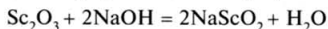
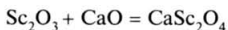


Таблица 23.3. Свойства оксидов металлов 3-й группы

Оксид	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
Sc_2O_3	2 390	—	-1 908,6	-1 819
Y_2O_3	2 415	4 300	-1 905	-1 816
La_2O_3	2 320	~ 4 200	-1 783,1	-1 705,8
Ac_2O_3	—	—	—	—

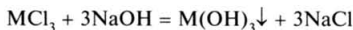
При взаимодействии с расплавами щелочей или сплавлении с основными оксидами получают скандаты, например:



Подобно алюминатам скандаты являются скорее двойными оксидами, чем солями.

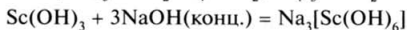
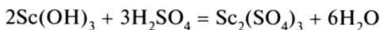
Оксиды Y_2O_3 , La_2O_3 и Ac_2O_3 проявляют только основные свойства.

Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ осаждают из растворов солей щелочью или раствором аммиака, например:



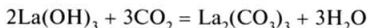
В ряду гидроксидов $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{Y}(\text{OH})_3 - \text{La}(\text{OH})_3 - \text{Ac}(\text{OH})_3$ основные свойства усиливаются.

Так, гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$, обладающий слабыми амфотерными свойствами, взаимодействует не только с кислотами, но и с концентрированными щелочами:



тогда как гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ является сильным основанием и реагирует только с кислотами.

Подобно гидроксидам щелочных и щелочноземельных металлов гидроксид лантана поглощает из воздуха углекислый газ:



Все оксиды и гидроксиды лантаноидов в степени окисления +3 обладают основными свойствами и легко растворяются даже в разбавленных кислотах. С уменьшением ионного радиуса основные свойства несколько ослабевают, поэтому оксиды и гидроксиды лантаноидов конца ряда проявляют признаки амфотерности. Например, гидроксиды $\text{Yb}(\text{OH})_3$ и $\text{Lu}(\text{OH})_3$ растворяются в горячих концентрированных растворах щелочей.

Оксид и гидроксид церия(IV) CeO_2 и $\text{Ce}(\text{OH})_4$ амфотерные с преобладанием основных свойств. При взаимодействии с разбавленными кислотами они дают растворы солей, в которых содержатся катионы $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. При сплавлении с щелочами получают цераты(IV), например Na_2CeO_3 . Оксиды и гидроксиды лантаноидов в степени окисления +2 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) проявляют только основные свойства. По свойствам они напоминают оксиды и гидроксиды кальция и стронция.

Как и лантаноиды, большинство актиноидов образуют оксиды и гидроксиды в степени окисления +3. Их кислотно-основные свойства такие же, как у лантаноидов. У многих актиноидов степень окисления +3 неустойчива, и их оксиды An_2O_3 и гидроксиды $\text{An}(\text{OH})_3$ легко окисляются кислородом воздуха.

Оксиды AnO_2 и гидроксиды $\text{An}(\text{OH})_4$ известны для всех актиноидов от тория до калифорния. Оксиды химически инертны и не взаимодействуют с растворами кислот и щелочей. Гидроксиды проявляют исключительно основные свойства.

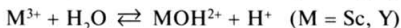
Для урана, нептуния, плутония и америция важны оксиды MO_3 и соответствующие им гидроксиды $\text{MO}_2(\text{OH})_2$. Они проявляют преимущественно основные свойства.

Для многих актиноидов известны оксиды и гидроксиды и в других степенях окисления. Например, протактиний, а также уран, нептуний и плутоний дают оксиды M_2O_5 и гидроксиды $\text{MO}_2(\text{OH})$. Нептуний и плутоний образуют соединения в степени окисления +7. Эти оксиды и гидроксиды также обладают основными свойствами.

23.4. Соли и координационные соединения металлов 3-й группы

Для скандия, иттрия и лантана известны соли с анионами многих кислот. Большинство из них хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов. Фториды, карбонаты, оксалаты и фосфаты металлов подгруппы скандия малорастворимы.

Соли скандия и в меньшей степени соли иттрия подвергаются гидролизу:



Соли лантана гидролизуются незначительно.

Лантаноиды в степени окисления +3 также образуют разнообразные соли. С ростом атомного номера лантаноида склонность его солей к гидролизу увеличивается. Соединения церия(IV) проявляют сильные окислительные свойства, а производные лантаноидов в степени окисления +2 — сильные восстановители.

Наиболее важные для практики актиноиды (U, Np, Pu) в степени окисления +6 дают соли оксокатионов MO_2^{2+} , например:



Образующийся нитрат уранила является одним из наиболее важных соединений урана.

По сравнению с другими переходными металлами элементы подгруппы скандия имеют низкую склонность к комплексообразованию. Для них известно небольшое число координационных соединений, в которых лигандами выступают ионы F^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Устойчивость комплексов падает от скандия к лантану с ростом размера иона M^{3+} .

23.5. Применение и биологическая роль

Применение. Редкоземельные металлы используют преимущественно для получения сплавов с особыми электрофизическими свойствами. Например, из сплавов самария с кобальтом, железом и медью, содержащих интерметаллические соединения SmCo_5 и SmFeCu , делают наиболее сильные постоянные магниты.

Добавки редкоземельных металлов к алюминиевым и магниевым сплавам в несколько раз повышают их прочность. Редкоземельные металлы добавляют в чугун для выведения из него вредных примесей и модифицирования его микроструктуры, в результате чего снижается хрупкость чугуна, и он в

некоторых случаях может быть использован вместо более дорогой стали. Разнообразное применение находят оксиды редкоземельных металлов. Например, оксид La_2O_3 используют при изготовлении оптических стекол, обладающих большим коэффициентом преломления.

Наибольшее практическое применение среди актиноидов находят уран и плутоний. Их изотопы ^{235}U и ^{239}Pu входят в состав ядерного топлива. Изотоп калифорния ^{252}Cf служит мощным источником нейтронов в приборах, применяемых в медицине для диагностики и уничтожения злокачественных опухолей.

Биологическая роль. В живых организмах редкоземельные элементы являются примесными. Их биологическая роль пока не выяснена. Лантаноиды обладают способностью концентрироваться в опухолевых тканях, вытесняя ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из их комплексов с полифосфат-ионами и тем самым нарушают в этих тканях обмен кальция, магния и фосфора. Поэтому соединения лантаноидов можно использовать при лечении онкологических заболеваний. Актиниоды опасны для человеческого организма из-за своей радиоактивности, которая вызывает нарушение работы кроветворных органов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие из элементов 3-й группы наиболее распространены в природе?
2. Какие элементы 3-й группы получают искусственно?
3. В каком периоде находятся: а) лантаноиды; б) актиноиды?
4. Какие степени окисления наиболее характерны: а) для металлов подгруппы скандия; б) для лантаноидов; в) для актиноидов?
5. Сравните химическую активность металлов 3-й группы с химической активностью щелочных и щелочноземельных металлов.
6. Перечислите возможные продукты взаимодействия металлов 3-й группы: а) с кислородом; б) галогенами. Укажите условия протекания реакций.
7. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов M_2O_3 и гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_3$ в подгруппе скандия?
8. С какими кислотами взаимодействуют металлы 3-й группы? Приведите не менее трех примеров.
9. С какими лигандами металлы подгруппы скандия образуют устойчивые комплексы?

24.1. Общая характеристика

Переходные металлы титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и резерфордий Rf образуют 4-ю группу¹ Периодической системы. Электронная конфигурация атомов $(n-1)d^2ns^2$ определяет максимально возможную степень окисления +4, которая и является самой типичной для всех этих элементов. Более низкие степени окисления +2 и +3 малоустойчивы в случае титана и еще менее характерны для циркония и гафния.

Свойства атомов элементов 4-й группы представлены в табл. 24.1. Крайне неустойчивый радиоактивный резерфордий был получен искусственным путем в количестве нескольких десятков атомов, его свойства мало изучены и обсуждаться в этой главе не будут.

Таблица 24.1. Свойства атомов элементов 4-й группы

Свойство	Ti	Zr	Hf
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$
Металлический радиус атома, пм	146	160	159
Радиус иона M^{4+} , пм	60	71	72
Энергия ионизации I_1 , эВ	6,82	6,84	7,30
Электроотрицательность	1,5	1,3	1,3

Заметное изменение радиуса атома происходит только при переходе от титана к цирконию. Из-за лантаноидного сжатия атомы гафния и циркония имеют одинаковый размер, а сами металлы проявляют очень близкие химические свойства. Энергия ионизации при переходе от титана к гафнию возрастает, а электроотрицательность практически не изменяется.

Титан и цирконий — металлы средней распространенности. Наиболее важные их минералы — рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$, перовскит $CaTiO_3$, циркон $ZrSiO_4$ и бадделит ZrO_2 .

Гафний — редкий и одновременно рассеянный элемент, не образующий собственных минералов. В небольших количествах он всегда сопутствует цирконю. Выделение гафния является сложной технологической проблемой, поэтому он по цене не уступает серебру.

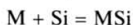
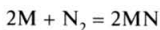
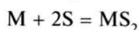
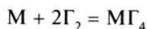
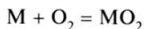
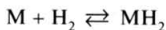
¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа IV группы (IVB подгруппа).

24.2. Физические и химические свойства простых веществ

Титан, цирконий и гафний представляют собой серебристо-белые металлы, тугоплавкие, пластичные, ковкие, обладающие высокой коррозионной стойкостью. Некоторые их свойства приведены в табл. 24.2.

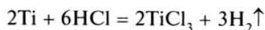
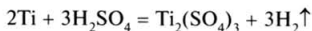
Температуры плавления и кипения, как и энтальпии атомизации металлов 4-й группы, намного превышают аналогичные характеристики непериодических металлов. Это означает, что металлическая связь с участием *d*-электронов намного прочнее связи, образованной только *s*- и *p*-электронами.

При обычных температурах титан, цирконий и гафний инертны, что обусловлено наличием на их поверхности очень прочной и плотной оксидной пленки. Однако при высоких температурах¹ пленка разрушается, и металлы взаимодействуют с большинством неметаллов, например с водородом, кислородом, галогенами, серой, азотом, кремнием:



В мелкодисперсном состоянии химическая активность металлов существенно повышается, они даже приобретают пирофорные свойства, т. е. самовоспламеняются на воздухе.

Стандартные электродные потенциалы титана, циркония и гафния имеют отрицательные значения (см. табл. 24.2), однако при обычных условиях от взаимодействия с водой и кислотами их защищает все та же оксидная пленка. С кипящими разбавленными соляной и серной кислотами реагирует только порошкообразный титан, образуя соли титана(III). Фиолетовая окраска растворов этих солей обусловлена аквакомплексом $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$:



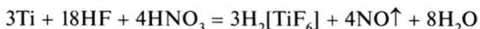
В присутствии фторид-ионов в результате образования прочных фторидных комплексов защитная пленка на поверхности металлов разрушается. Поэтому все металлы 4-й группы взаимодействуют с плавиковой кислотой. Число фторид-ионов, координируемых небольшим по размеру ионом Ti^{4+} , меньше, чем в случае более крупных ионов Zr^{4+} и Hf^{4+} ; титан образует комплексные частицы $[TiF_6]^{2-}$, а цирконий и гафний — $[MF_7]^{3-}$ и даже $[MF_8]^{4-}$.

¹ Для протекания реакций с участием циркония и гафния требуются более высокие температуры, чем для таких же реакций с участием титана.

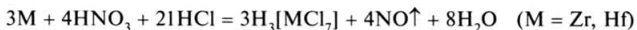
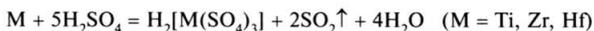
Таблица 24.2. Свойства металлов 4-й группы

Свойство	Ti	Zr	Hf
Температура плавления, °C	1 667	1 857	2 230
Температура кипения, °C	3 600	4 337	4 617
Энтальпия атомизации, кДж/моль	484	596	617
Плотность, г/см ³	4,50	6,50	13,1
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,63	—	—
$Ti^{3+} + 3e^- = Ti$	-1,37	—	—
$MO^{2+} + 2H^+ + 4e^- = M + H_2O$	-0,89	-1,57	-1,70

Растворение металлов 4-й группы ускоряется в присутствии дополнительного окислителя, например азотной кислоты:



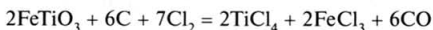
В реакциях с концентрированной серной кислотой и «царской водкой»¹ окисление металла² тоже проходит одновременно с комплексообразованием:



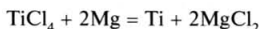
По отношению к растворам щелочей титан, цирконий и гафний устойчивы. Порошкообразный титан при нагревании медленно растворяется в концентрированных щелочах с образованием гидроксокомплексов титана(IV) сложного состава.

24.3. Получение простых веществ

Титан получают из минералов в два этапа. Сначала минеральное сырье обрабатывают хлором в присутствии угля:



Затем образующийся газообразный хлорид титана(IV) пропускают над расплавленным магнием:



¹ «Царская водка» — это смесь двух концентрированных кислот: азотной и соляной в объемном отношении 1 : 3. Первая выполняет роль окислителя, вторая предоставляет лиганды — ионы Cl^- .

² Титан в «царской водке» практически не растворяется.

Хлорид магния и остатки магния удаляют из полученной смеси промыванием водой и разбавленной соляной кислотой. Оставшийся титан очищают и переплавляют в слитки.

В процессе производства циркония и гафния на промежуточных стадиях также получают тетрахлориды, которые восстанавливают до металлов натрием:

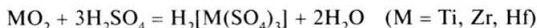


24.4. Оксиды и гидроксиды металлов 4-й группы

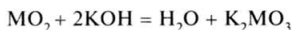
Все металлы 4-й группы образуют диоксиды MO_2 . Для титана получены также оксиды, соответствующие более низким степеням окисления, важнейшими из которых являются Ti_2O_3 и TiO .

Оксиды MO_2 представляют собой белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления (TiO_2 1 870 °С, ZrO_2 2 700 °С, HfO_2 2 780 °С). Образуются они при сгорании металлов на воздухе, а также при прокаливании на воздухе нитратов, сульфатов или гидроксидов элементов 4-й группы.

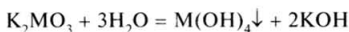
В химическом отношении оксиды MO_2 довольно инертны, особенно после прокаливании. Например, в концентрированной серной кислоте они растворяются только после длительного нагревания:



При сплавлении оксидов MO_2 с щелочами, карбонатами и основными оксидами образуются титанаты, цирконаты и гафнаты:



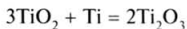
Хотя названия и формулы этих соединений похожи на названия и формулы солей, в их структурах нет отдельных анионов кислотных остатков. Почти все они представляют собой двойные оксиды. Титанаты, цирконаты и гафнаты щелочных металлов при взаимодействии с водой необратимо гидролизуются:



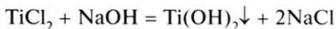
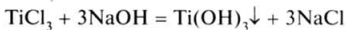
Форма записи продуктов реакций в виде $\text{M}(\text{OH})_4$ условна, так как выделяющиеся осадки гидроксидов титана, циркония и гафния имеют переменный состав и их часто рассматривают как гидратированные диоксиды состава $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Свежеосажденные гидроксиды (или гидраты оксидов) металлов 4-й группы проявляют основные свойства, легко растворяясь в кислотах с образованием солей титанила, цирконила и гафнила (см. подразд. 24.5), т.е. проявляют основные свойства. Их кислотные свойства выражены очень слабо; реакции с концентрированными щелочами, в результате которых образуются сложные гидроксокомплексы титана, циркония и гафния, идут очень медленно.

Оксиды титана Ti_2O_3 и TiO получают восстановлением диоксида титана металлическим титаном при высоких температурах:



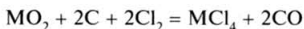
В воде они не растворимы, поэтому гидроксиды титана(III) и титана(II)¹ осаждают действием на галогениды щелочью:



Оба гидроксида проявляют только основные свойства и являются очень сильными восстановителями. Наиболее высокая восстановительная способность характерна для $Ti(OH)_2$.

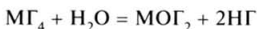
24.5. Галогениды металлов 4-й группы

Среди галогенидов металлов 4-й группы наиболее важными являются тетрагалогениды MG_4 . Получают их прямым взаимодействием титана, циркония или гафния с галогенами при нагревании или прокаливании оксидов MO_2 с углем в атмосфере фтора, хлора или брома, например:



Одни тетрагалогениды имеют молекулярное строение, другие — ионное или близкое к ионному. Строение определяет температуру плавления и температуру кипения соединений. Например, молекулярный хлорид $TiCl_4$ при обычных условиях жидкий и кипит при температуре $136,5^\circ C$, а фторид HfF_4 , который считают ионным, плавится только при $1025^\circ C$.

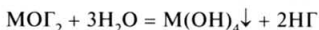
Ионы M^{4+} из-за своего малого размера и большого заряда не могут существовать в водных растворах в виде аквакомплексов. Поэтому при взаимодействии тетрагалогенидов с водой происходит их гидролиз, который сначала приводит к образованию солей *титанила* TiO^{2+} , *цирконила* ZrO^{2+} или *гафнила* HfO^{2+} :



Обозначение MO^{2+} носит условный характер, так как на самом деле в растворе образуется смесь гидрокси- и оксокомплексов элементов 4-й группы сложного строения.

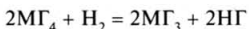
Вследствие гидролиза, приводящего к выделению хлороводорода, хлорид титана(IV) $TiCl_4$ «дымит» при соприкосновении с влажным воздухом.

В результате дальнейшего гидролиза образуются гидроксиды $M(OH)_4$:

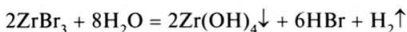


¹ Осаждение гидроксида $Ti(OH)_2$ возможно лишь в особых условиях: при температуре $0^\circ C$ в атмосфере водорода.

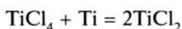
Все металлы 4-й группы образуют тригалогениды MG_3 , не получен только HfF_3 . Тригалогениды синтезируют восстановлением тетрагалогенидов MG_4 водородом:



В инертной атмосфере можно получить водные растворы тригалогенидов титана. Тригалогениды циркония и гафния при растворении в воде сразу же восстанавливают ее, например:



Дигалогениды MG_2 образует только титан. Их можно получить при взаимодействии тетрагалогенидов с металлическим титаном, например:



Дигалогениды титана — сильные восстановители и при растворении разлагают воду.

24.6. Координационные соединения металлов 4-й группы

В качестве лигандов, координирующих металлы 4-й группы в степени окисления +4, могут выступать различные ионы: SO_4^{2-} , SCN^- , CN^- , NO_3^- , O_2^{2-} , OH^- и др. Однако наиболее распространенными и устойчивыми комплексами титана, циркония и гафния являются галогенидные, среди которых самые прочные — фторидные, такие как $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_8]^{4-}$.

Галогенидные комплексы получены также для титана в степени окисления +3 и +2, например KTiF_4 , K_3TiF_6 , KTiCl_3 .

24.7. Применение и биологическая роль

Применение. Все металлы 4-й группы являются коррозионно-стойкими и прочными. Поэтому сплавы на их основе используют в авиационной, ракетной технике и в судостроении. Титаном легируют некоторые марки стали.

Широкое применение находят и соединения титана. Карбид титана применяют для получения сверхпрочных сплавов, нитрид титана — для изготовления износостойких и стойких к агрессивным средам покрытий. На основе титано-никелевых интерметаллидов созданы материалы с так называемой «памятью формы». Они способны после деформации на холоде вновь принимать при нагревании первоначальную форму. Диоксид титана TiO_2 в настоящее время является самым распространенным белым пигментом в производстве красок, бумаги и пластмасс.

Цирконий и гафний используют в атомной промышленности. Их применение основано на том, что цирконий практически «прозрачен» для нейтронов и не препятствует прохождению процессов ядерного деления, тогда как гафний, напротив, эффективный поглотитель нейтронов. Поэтому из цирко-

ния изготавливают внутренние конструкции ядерных реакторов, а гафнием покрывают стержни, при опускании которых в реактор останавливают ядерные реакции. Огнеупорный диоксид циркония применяют для облицовки печей и изготовления тиглей. Монокристаллы диоксида циркония с примесью оксидов некоторых других металлов (фианиты¹) используют в ювелирной промышленности как искусственные бриллианты, а также в производстве лазеров.

Биологическая роль. Титан относится к биогенным элементам, хотя его биологические функции мало исследованы. В человеческом организме содержится до 20 мг титана. Из представителей флоры больше всего титана в водоросли кладофоре — примерно 0,03 %. Вследствие высокой стойкости к коррозии и низкой токсичности титан и цирконий обладают хорошей биосовместимостью, поэтому из них делают остеопротезы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите степени окисления, характерные: а) для титана; б) циркония и гафния. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Какой из элементов 4-й группы наиболее распространен в природе?
3. Почему титан отличается по свойствам от циркония и гафния?
4. В каких кислотах и смесях кислот растворяются: а) титан; б) цирконий и гафний?
5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов титана. Охарактеризуйте их: а) кислотно-основные свойства; б) окислительно-восстановительные свойства.
6. Назовите продукты взаимодействия оксидов ZrO_2 и HfO_2 с гидроксидом натрия и концентрированной серной кислотой.
7. Какие продукты образуются при гидролизе галогенидов металлов 4-й группы?
8. Какие координационные числа характерны: а) для титана; б) для циркония и гафния?
9. С какими лигандами ионы металлов 4-й группы образуют прочные комплексы? Приведите примеры.

¹ Название «фианит» дано кристаллам потому, что впервые они были получены в ФИАНе — Физическом институте Академии наук СССР.

25.1. Общая характеристика

К элементам 5-й группы¹ Периодической системы относят ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta и радиоактивный дубний Db. Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа $^{262}_{105}\text{Db}$ составляет 34 с, поэтому его химия практически не изучена. Число валентных $(n-1)d$ - и ns -электронов в атомах элементов 5-й группы определяет максимально возможную для них степень окисления +5. Однако наиболее устойчивой она является только для ниобия и тантала. Для ванадия более характерно состояние +4, которое, впрочем, достаточно часто встречается и у других элементов 5-й группы. Ванадию присущи и более низкие степени окисления² +3 и +2. Таким образом, как и в других группах переходных металлов, устойчивость высшей степени окисления сверху вниз по группе возрастает, а низших — убывает.

В табл. 25.1 представлены свойства атомов элементов 5-й группы.

Таблица 25.1. Свойства атомов элементов 5-й группы

Свойство	V	Nb	Ta
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Металлический радиус атома, пм	134	145	146
Энергия ионизации I_1 , эВ	6,74	6,88	7,89
Электроотрицательность	1,63	1,60	1,50

Как и следовало ожидать, радиусы атомов элементов 5-й группы меньше, чем их соседей в 4-й группе (см. табл. 24.1), и заметно изменяются только при переходе от $3d$ -металла ванадия к $4d$ -металлу ниобию. Атомы тантала и ниобия имеют практически одинаковые размеры; эти элементы химически подобны друг другу, хотя и в меньшей степени, чем цирконий и гафний.

Ванадий и ниобий — элементы средней распространенности, тантал — редкий элемент. Ванадий рассеян по большому числу природных соединений и его крупные месторождения встречаются редко. Наиболее важные минералы элемента ванадия принадлежат к группам алюмосиликатов (роскоэлит $\text{K}(\text{V,Al})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$), ванадатов (ванадинит $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) и сульфидов

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа V группы (VB подгруппа).

² В некоторых соединениях ниобию и танталу тоже могут быть приписаны степени окисления +3 и +2.

(патронит V_3S_7). Помимо этого ванадий содержится в углях, битумах, нефти, а также в морской воде и осадочных породах.

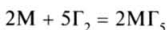
Ниобий и тантал всегда встречаются вместе. Их самый распространенный минерал $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ — колумбит (или танталит). Некоторое количество ниобия и тантала содержится в урансодержащих минералах и рудах редкоземельных металлов.

25.2. Физические и химические свойства простых веществ

Ванадий, ниобий и тантал представляют собой блестящие серебристые тугоплавкие металлы. В табл. 25.2 представлены их некоторые свойства.

В образовании химической связи в простых веществах ванадия, ниобия и тантала участвуют 5 электронов от каждого атома, а не 4, как у их соседей в 4-й группе. Поэтому ванадий, ниобий и тантал имеют более высокие энтальпии атомизации, температуры плавления и кипения, чем титан, цирконий и гафний. Однако в химическом отношении металлы 5-й группы похожи на металлы 4-й группы. Они тоже инертны в компактном состоянии, поскольку покрыты плотной оксидной пленкой, а в порошкообразном состоянии или при высоких температурах реагируют с большинством неметаллов.

Взаимодействие ниобия и тантала с галогенами приводит к образованию галогенидов металлов в степени окисления +5:



Ванадий образует пентагалогенид только с фтором. С хлором он дает тетрахлорид, а в реакциях с бромом и иодом получают производные ванадия(III):

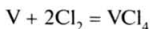
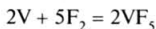
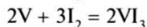
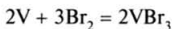
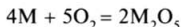


Таблица 25.2. Свойства металлов 5-й группы

Свойство	V	Nb	Ta
Температура плавления, °C	1 920	2 467	3 077
Температура кипения, °C	3 400	4 757	5 497
Энтальпия атомизации, кДж/моль	515	720	786
Плотность, г/см ³	6,11	8,57	16,06
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,175	—	—
$M^{3+} + 3e^- = M$	-0,858	-1,009	—
$M_2O_5 + 10H^+ + 10e^- = 2M + 5H_2O$	-0,242	-0,65	-0,81



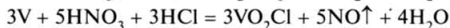
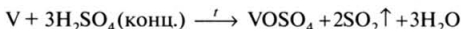
При взаимодействии с кислородом все металлы 5-й группы дают оксиды M_2O_5 :



С другими неметаллами ванадий, ниобий и тантал образуют большое число соединений необычного стехиометрического состава, например VN , TaC , V_3S , $Nb_{21}S_8$.

Несмотря на то что стандартные электродные потенциалы металлов 5-й группы имеют отрицательные значения (см. табл. 25.2), к действию большинства кислот металлы устойчивы.

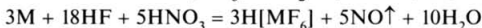
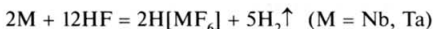
Ванадий взаимодействует с азотной кислотой, концентрированной серной кислотой, а также с «царской водкой». При этом в растворах образуются соли оксокатионов VO^{2+} и VO_2^+ . Первый — *ванадил-ион* соответствует самой устойчивой степени окисления ванадия +4; второй — *ванадин-ион* содержит ванадий в степени окисления +5:



Образование в растворах оксокатионов VO^{2+} и VO_2^+ , а не гидратированных катионов с зарядом +4 и +5, происходит потому, что ионы с маленьким радиусом и большим зарядом не могут существовать в виде аквакомплексов и гидролизуются до соответствующих оксокатионов.

Ниобий и тантал устойчивы к действию азотной кислоты, концентрированной серной кислоты, а также к действию «царской водки».

При обычных условиях они растворяются только в плавиковой кислоте и в смеси азотной и плавиковой кислот за счет образования фторидных комплексов:

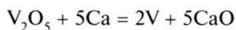


При сплавлении с щелочами в присутствии окислителя, в частности кислорода, металлы 5-й группы образуют соли ванадия(V), ниобия(V) и тантала(V) различного состава, например:



25.3. Получение простых веществ

Процесс получения ванадия начинается с обжига сульфидных руд и последующего извлечения из полученной смеси оксида V_2O_5 . Затем этот оксид восстанавливают до металла:



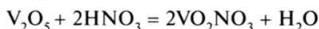
Производство ниобия и тантала осуществляют по более сложным технологиям, суть которых заключается в том, что соединения этих металлов переводят в раствор, разделяют их, а уже потом с помощью электролиза или процесса химического восстановления выделяют чистые металлы.

Содержание ниобия и тантала в рудах составляет сотые доли процента, поэтому их первоначально обогащают, а только потом извлекают из них металлы.

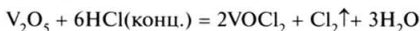
25.4. Оксиды и гидроксиды металлов 5-й группы

В табл. 25.3 перечислены важнейшие оксиды, образованные металлами 5-й группы. Все они — кристаллические вещества.

Оксид ванадия(V) V_2O_5 является амфотерным. Проявляя основные свойства, он растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей, содержащих ванадин-ионы VO_2^{+} :



Взаимодействие оксида ванадия(V) с концентрированными галогеноводородными кислотами протекает с частичным восстановлением ванадия(V) до состояния +4, например:



Как кислотный оксид V_2O_5 реагирует с щелочами, образуя растворы, содержащие ванадат-ионы. Состав этих ионов зависит от pH среды; в сильно-щелочном растворе (pH > 13), например, образуются тетраэдрические орто-ванадат-ионы VO_4^{3-} :

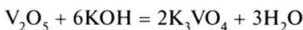


Таблица 25.3. Свойства оксидов металлов 5-й группы

Оксид	Цвет	Температура плавления, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
V_2O_5	Красный	680	-1 552	-1 421
VO_2	Синий	1 545	—	—
V_2O_3	Черный	1 970	-1 219	-1 139
VO	Серый	1 830	-432	-403
Nb_2O_5	Белый	1 490	-1 898	-1 764
NbO_2	Серо-черный	2 080	-795	-740
Ta_2O_5	Белый	1 870	-2 047	-1 912
TaO_2	Серо-черный	—	-184	—

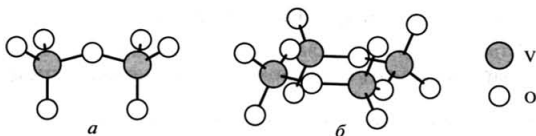


Рис. 25.1. Строение ванадат-ионов $V_2O_7^{4-}$ (а), $V_4O_{12}^{4-}$ (б)

При уменьшении pH среды ванадат-ионы связываются между собой вершинами и превращаются сначала в димеры $V_2O_7^{4-}$ (рис. 25.1, а), затем в циклические или линейные полимеры, например $V_4O_{12}^{4-}$ (рис.25.1, б). Подобные ионы называют *изополиванадатами*. Изменение состава ванадат-ионов в зависимости от pH среды показано на рис. 25.2.

В воде оксид V_2O_5 мало растворим. Поэтому образующийся при его взаимодействии с водой раствор *ванадиевой кислоты* H_3VO_4 имеет низкую концентрацию. Выделить чистую ванадиевую кислоту не удастся.

Оксиды ниобия(V) Nb_2O_5 и *тантала(V)* Ta_2O_5 не растворяются ни в воде, ни в растворах кислот и щелочей. Тем не менее их можно считать кислотными, так как при сплавлении с щелочами они дают соли метаниобиевой и метатанталовой кислот:



В водных растворах солей этих кислот тоже образуются изополианионы.

Гидроксиды ниобия(V) и *тантала(V)* в виде белых студенистых осадков образуются при добавлении растворов щелочей к пентагалогенидам металлов.

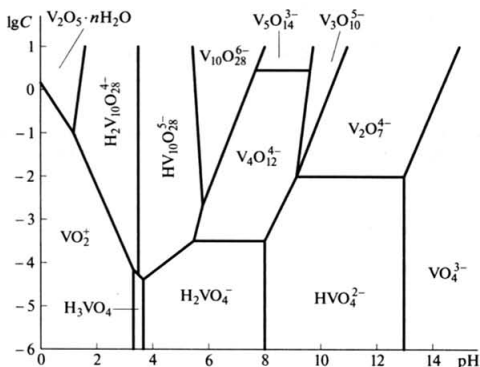
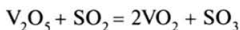


Рис. 25.2. Формы существования ванадия(V) в зависимости от его концентрации и pH среды

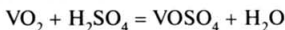
Определенного состава они не имеют, поэтому их записывают как гидраты оксидов $M_2O_5 \cdot nH_2O$:



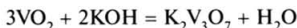
Оксид ванадия(IV) VO_2 получают восстановлением оксида V_2O_5 слабыми восстановителями, например сернистым газом:



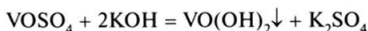
Как и оксид V_2O_5 , оксид ванадия(IV) амфотерен. В результате его взаимодействия с кислотами образуются окрашенные в синий цвет¹ соли ванадила-иона VO^{2+} :



При растворении оксида VO_2 в щелочах получают ванадаты(IV), состав которых, как и в случае ванадатов(V), зависит от pH среды. Например, в слабощелочной среде образуются ионы $V_3O_7^{2-}$:

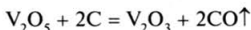


Оксиду ванадия(IV) соответствует амфотерный гидроксид ванадия(IV) $VO(OH)_2$. Его получают, добавляя к растворам солей ванадила щелочь:

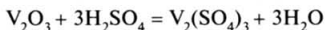


Оксиды ниобия(IV) NbO_2 и тантала(IV) TaO_2 являются безразличными и не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах.

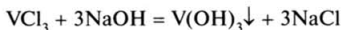
Оксид ванадия(III) V_2O_3 можно получить восстановлением V_2O_5 углем или аммиаком:



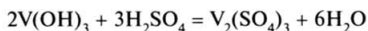
Оксид V_2O_3 проявляет основные свойства и при растворении в кислотах образует соли ванадия(III), окрашенные в зеленый цвет аквакомплекса $[V(H_2O)_6]^{3+}$:



Гидроксид ванадия(III) $V(OH)_3$ грязно-зеленого цвета осаждают действием щелочей на растворы галогенидов ванадия(III) или сульфата ванадия(III):



Как и оксид, он обладает основными свойствами и растворяется только в кислотах:

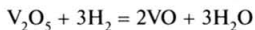


На воздухе гидроксид $V(OH)_3$ быстро окисляется до гидроксида ванадила $VO(OH)_2$:

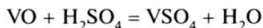


¹ Окраску обуславливает аквакомплекс $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

Оксид ванадия(II) VO можно получить восстановлением оксида V_2O_5 водородом:



Основные свойства оксида ванадия(II) выражены еще сильнее, чем V_2O_3 ; он взаимодействует с разбавленными кислотами с образованием солей ванадия(II):

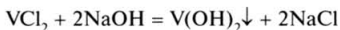


Растворы солей ванадия(II) имеют фиолетовую окраску аквакомплекса $[V(H_2O)_6]^{2+}$.

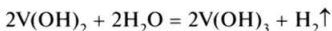
В реакции с азотной кислотой оксид VO проявляет восстановительные свойства и окисляется до степени окисления +5:



Оксид ванадия(II) не растворяется в воде, поэтому соответствующий ему гидроксид ванадия(II) $V(OH)_2$ получают взаимодействием галогенидов со щелочью:



Обладая сильными восстановительными свойствами, сразу после получения он восстанавливает воду:

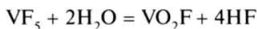


25.5. Галогениды и другие соединения металлов 5-й группы

Все металлы 5-й группы образуют большое число соединений с галогенами. У ванадия их число растет с уменьшением его степени окисления в соединениях. Так, для ванадия(V) получен только один галогенид — VF_5 , для ванадия(IV) — три (VF_4 , VCl_4 , VBr_4); ванадий(III) и ванадий(II) образуют соответственно тригалогениды и дигалогениды со всеми галогенами. Ниобий и тантал, напротив, взаимодействуют с фтором, хлором, бромом и иодом, образуя пентагалогениды и тетрагалогениды (не синтезирован только TaF_4); из производных в степени окисления +3 для них известны трихлориды и трибромиды; дигалогенидов эти металлы не образуют.

Пентагалогениды MG_5 и тетрагалогениды MG_4 при взаимодействии с водой гидролизуются.

На промежуточных стадиях гидролиза соединений ванадия(V) и ванадия(IV) образуются производные ванадин- и ванадил-ионов:



В сильноразбавленных растворах гидролиз протекает вплоть до образования гидратов оксидов.

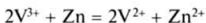
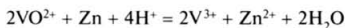
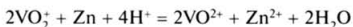
Оксоионы VO_2^+ и VO^{2+} входят в состав не только галогенопроизводных ванадия(V) и ванадия(IV)¹, но и других солей, например нитрата ванадина VO_2NO_3 и сульфата ванадила VOSO_4 .

Галогениды ванадия(III) и ванадия(II) хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов. Для катионов V^{3+} и V^{2+} известны и другие соли. Все они — сильные восстановители.

В лабораторной практике при получении соединений ванадия в различных степенях окисления используют ванадат натрия NaVO_3 . Сначала с помощью серной кислоты ванадат-ион переводят в ванадин-ион:



Затем последовательно восстанавливают цинком ванадий(V) до ванадил-иона VO^{2+} и катионов V^{3+} и V^{2+} :



Протекание реакции легко контролировать по изменению цвета раствора, так как ванадил-ион придает ему синий цвет, гидратированные катионы V^{3+} — зеленый, V^{2+} — светло-фиолетовый.

25.6. Координационные соединения металлов 5-й группы

Действием концентрированных растворов плавиковой кислоты или ее солей на пентафториды и тетрафториды металлов 5-й группы можно получить октаэдрические комплексные ионы $[\text{MF}_6]^-$ и $[\text{MF}_6]^{2-}$. Для всех металлов в степени окисления +4 существуют и гексахлоридные комплексы.

Образование комплексных соединений с атомом металла в степени окисления +3 характерно только для ванадия. Это — анионные комплексы с галогенид-, цианид-, тиоцианат- и некоторыми другими ионами в качестве лигандов. Большинство комплексов ванадия(III) легко окисляется, поэтому их следует получать в инертной атмосфере.

25.7. Применение и биологическая роль

Применение. Металлы 5-й группы применяют в основном как легирующие добавки к сталям, для придания им высокой ковкости, жаропрочности и стойкости к коррозии. Важным свойством ниобия и тантала является их устойчивость к щелочным реагентам, поэтому из них изготавливают аппаратуру, работающую в агрессивных средах. Например, в ниобиевых тиглях проводят восстановление оксидов редкоземельных металлов. Оксид ванадия(V)

¹ Ванадил-ион очень устойчив и сохраняется не только в составе солей, но и в гидроксиде ванадия(IV) (см. подразд. 25.4).

катализирует процесс окисления оксида SO_2 до SO_3 в производстве серной кислоты. Из карбидов ниобия и тантала, по твердости почти не уступающих алмазу, изготавливают инструменты, служащие для резки металлов.

Биологическая роль. Ванадий — жизненно важный элемент. Установлено, что он тормозит синтез жирных кислот и подавляет образование холестерина. Всего в организме взрослого человека содержится ~0,11 мг ванадия. В больших дозах ванадий токсичен. В то же время у примитивных морских хордовых — асцидий концентрация ванадия в крови достигает 1,9 г/л.

Биологическая роль ниобия и тантала не выяснена. Известно, что они не раздражают живые ткани, поэтому их используют в медицине для костного протезирования и для изготовления хирургических инструментов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите степени окисления, характерные: а) для ванадия; б) ниобия и тантала. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Какой из элементов 5-й группы наиболее распространен в природе?
3. Почему ниобий и тантал близки по свойствам?
4. В каких кислотах и смесях кислот растворяются: а) ванадий; б) ниобий и тантал?
5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов ванадия. Укажите их кислотно-основные свойства.
6. Напишите формулы оксидов ниобия и тантала. Укажите их кислотно-основные свойства.
7. Какой химический состав имеют изополиванадаты? Приведите не менее трех примеров.
8. В какой форме может существовать ванадий в степени окисления +5: а) в кислой среде; б) нейтральной среде; в) щелочной среде?
9. Напишите формулы ванадин-иона и ванадил-иона. Какую степень окисления имеет ванадий в этих ионах?
10. Приведите примеры галогенидов: а) ванадия(IV); б) ванадия(V). Какие продукты образуются при их гидролизе?
11. Для каких соединений ванадия характерны: а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства?
12. Какие координационные числа характерны: а) для ванадия; б) ниобия и тантала?
13. С какими лигандами металлы 5-й группы образуют прочные комплексы? Приведите примеры.

26.1. Общая характеристика

К элементам 6-й группы¹ Периодической системы относят хром Cr, молибден Mo, вольфрам W и сиборгий Sg. Радиоактивный сиборгий был получен искусственно в крайне малых количествах, и его химия практически не изучена. Общее число электронов на $(n-1)d$ - и ns -орбиталях внешнего энергетического уровня определяет для элементов 6-й группы высшую степень окисления +6. Для молибдена и вольфрама она является самой устойчивой, тогда как для хрома наиболее стабильно состояние +3, а соединения хрома(VI) — сильные окислители. Атомы элементов 6-й группы проявляют и другие степени окисления: от +1 до +5. Отметим еще раз закономерность, общую для всех переходных металлов: для $3d$ -элемента (хрома) характерны более низкие степени окисления, чем для $4d$ -элемента (молибдена) и $5d$ -элемента (вольфрама).

Размеры атомов возрастают от хрома к молибдену и очень мало изменяются при переходе от молибдена к вольфраму (следствие лантаноидного сжатия). Таким же образом изменяется и электроотрицательность, а энергия ионизации постепенно увеличивается с ростом атомного номера (табл. 26.1). Поэтому можно ожидать сходства химических свойств молибдена и вольфрама. Оно действительно наблюдается, но не такое сильное, как для элементов 4-й группы циркония и гафния или для элементов 5-й группы ниобия и тантала.

Таблица 26.1. Свойства атомов элементов 6-й группы

Свойство	Cr	Mo	W
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Металлический радиус атома, пм	127	139	140
Энергия ионизации I_1 , эВ	6,77	7,10	7,98
Электроотрицательность	1,6	2,2	2,4

Хром — элемент средней распространенности. Обычно он встречается в природе в виде кислородных соединений, его важнейший минерал — хромистый железняк (хромит) FeCr_2O_4 ; второй по значению минерал — крокоит PbCrO_4 .

¹ В короткопериодной форме Периодической системы элементов это — побочная подгруппа VI группы (VIB подгруппа).

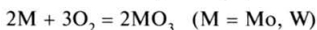
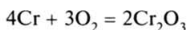
Молибден и вольфрам — редкие и одновременно рассеянные элементы. Молибден содержится в земной коре в виде сульфида — молибденита MoS_2 , а также в виде молибдатов: вольфенита PbMoO_4 и повеллита CaMoO_4 . Из немногочисленных минералов вольфрама промышленное значение имеют вольфраматы шеелит CaWO_4 и вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

26.2. Физические и химические свойства простых веществ

Хром, молибден и вольфрам — серебристые тугоплавкие металлы. Высокие температуры плавления и кипения, а также большие значения энтальпии атомизации указывают на высокую прочность связей, образующихся между атомами в кристалле. Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления из всех известных металлов (табл. 26.2).

Как и в 4-й и 5-й группах, химическая активность металлов 6-й группы убывает с ростом порядкового номера. Из-за образования поверхностных оксидных пленок все металлы 6-й группы в обычных условиях химически инертны и не взаимодействуют с кислородом воздуха и водой.

При нагревании на воздухе порошки хрома, молибдена и вольфрама сгорают, при этом образуются соответствующие оксиды хрома(III), молибдена(VI) и вольфрама(VI):

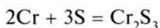


В реакциях с галогенами металлы 6-й группы демонстрируют возрастание устойчивости высоких степеней окисления в ряду $\text{Cr}—\text{Mo}—\text{W}$. Например, при хлорировании хрома образуется хлорид CrCl_3 , а в аналогичной реакции с молибденом и вольфрамом образуются преимущественно хлориды MoCl_5 и WCl_6 .

Таблица 26.2. Свойства металлов 6-й группы

Свойство	Cr	Mo	W
Температура плавления, °C	1 875	2 620	3 395
Температура кипения, °C	2 680	4 800	5 900
Энтальпия атомизации, кДж/моль	398	661	837
Плотность, г/см ³	7,19	10,2	19,3
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$\text{M}^{2+} + 2e^- = \text{M}$	-0,91	—	—
$\text{M}^{3+} + 3e^- = \text{M}$	-0,74	-0,20	+0,10
$\text{MO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{M} + 3\text{H}_2\text{O}$	—	+0,08	-0,09
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e^- = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	+0,29	—	—

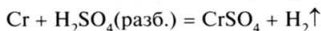
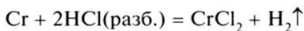
Взаимодействием стехиометрических количеств порошков хрома и серы при нагревании можно получить сульфиды хрома(II) и хрома(III):



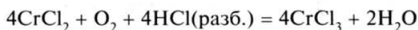
Молибден и вольфрам образуют сульфиды MS_2 , соответствующие степени окисления металла +4.

Нитриды MN и MN_2 , карбиды M_2C и MC , силициды и бориды хрома, молибдена и вольфрама синтезируют из простых веществ при высоких температурах.

Хром имеет отрицательный стандартный электродный потенциал (см. табл. 26.2), поэтому он вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот. Если предохранять реакционную смесь от взаимодействия с кислородом воздуха, образуются окрашенные в голубой цвет соли хрома(II):



На воздухе катионы Cr^{2+} сразу же окисляются до Cr^{3+} , например:



Молибден и вольфрам с разбавленными кислотами не взаимодействуют.

Концентрированная серная кислота в обычных условиях пассивирует все три металла. При нагревании она окисляет хром до степени окисления +3:



молибден — до степени окисления +6:



На вольфрам горячая концентрированная серная кислота не действует.

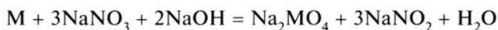
Хром пассивируется азотной кислотой любой концентрации. Молибден и вольфрам реагируют (последний — намного медленнее) с горячей азотной кислотой:



В смесях азотной кислоты с фтороводородной или хлороводородной кислотой молибден и вольфрам при нагревании образуют соответственно фторидные или хлоридные комплексы, такие как $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ и $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$:

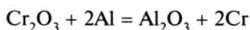


Все металлы 6-й группы в присутствии окислителей (например, нитрата натрия) взаимодействуют с расплавами щелочей, образуя хроматы(VI), молибдаты(VI) и вольфраматы(VI):



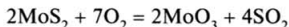
26.3. Получение простых веществ

Основным сырьем для получения хрома является хромистый железняк FeCr_2O_4 . В ходе многостадийной переработки его переводят в оксид хрома(III) Cr_2O_3 , а из оксида металлический хром восстанавливают алюмотермическим методом:

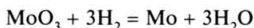


Особо чистый хром получают электролизом растворов его солей.

Молибден производят из молибденита MoS_2 . Сначала обогащенную руду обжигают на воздухе:



затем триоксид молибдена MoO_3 очищают химическими методами от примесей и восстанавливают водородом:



Вольфрам также восстанавливают водородом из оксида WO_3 , который выделяют из руд.

26.4. Оксиды и гидроксиды металлов 6-й группы

Элементы 6-й группы образуют довольно много оксидов разного состава (табл. 26.3). Все они представляют собой кристаллические вещества.

Устойчивость высших оксидов MO_3 возрастает в ряду CrO_3 — MoO_3 — WO_3 . Оксид хрома(VI) CrO_3 — сильный окислитель и со многими восстановителя-

Таблица 26.3. Свойства важнейших оксидов металлов 6-й группы

Оксид	Цвет	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
CrO_3	Красный	197	> 200*	–590	–513
MoO_3	Белый	810	1 300	–745	–668
WO_3	Желтый	1 471	~1 850	–843	–764
CrO_2	Черный	> 400*	—	–588	–535
MoO_2	Фиолетово-черный	—	2 300*	–590	–534
WO_2	Коричневый	—	1 530*	–590	–534
Cr_2O_3	Темно-зеленый	2 260	~4 000	–1 141	–1 059
CrO	Черный	> 700*	—	–335	–316

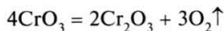
* Температура разложения.

ми реагирует со взрывом. При соприкосновении с ним, например, загорается этанол:

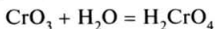


Способность оксида CrO_3 окислять органические вещества используют при очистке лабораторной стеклянной посуды от органических загрязнений так называемой «хромовой смесью». Ее готовят, растворяя дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте.

При нагревании на воздухе оксид CrO_3 разлагается с образованием оксида хрома(III):

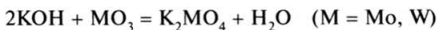


По кислотно-основным свойствам оксид CrO_3 является кислотным, поэтому его называют хромовым ангидридом. При растворении в воде оксид CrO_3 образует *хромовую* H_2CrO_4 и *дихромовую* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты:



В водном растворе хромовая кислота H_2CrO_4 является кислотой средней силы: $K_1 = 0,18$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$. Дихромовая кислота по первой ступени диссоциирует полностью, по второй — обратимо ($K_2 = 0,01$). В свободном виде ни одна из этих кислот не выделена. Соли хромовой кислоты называют *хроматами*, соли дихромовой кислоты — *дихроматами*.

Оксиды молибдена(VI) MoO_3 и *вольфрама(VI)* WO_3 в отличие от CrO_3 в воде растворяются очень мало. С щелочами они образуют молибдаты(VI) и вольфраматы(VI):



При взаимодействии растворов вольфраматов и молибдатов с сильными кислотами образуются осадки гидратов очень слабых *вольфрамовой* H_2WO_4 и *молибденовой* H_2MoO_4 кислот¹:

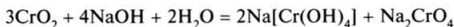


Диоксиды MO_2 образуют все металлы 6-й группы. Диоксид CrO_2 разлагается при температуре 400°C на оксид хрома(III) и кислород:



Диоксид MoO_2 плавится с разложением при температуре $2\,300^\circ\text{C}$; диоксид WO_2 диспропорционирует при $1\,530^\circ\text{C}$.

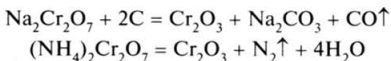
Диоксид хрома реагирует с кислотами и щелочами, диспропорционируя на соединения хрома(III) и хрома(VI), например:



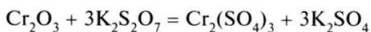
Диоксиды MoO_2 и WO_2 не растворяются ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах.

¹ Строение этих кислот точнее описывается формулой $[\text{MO}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

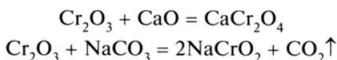
Оксид хрома(III) Cr_2O_3 наиболее устойчив из всех оксидов хрома. Он образуется при окислении на воздухе порошкообразного хрома, а также при восстановлении некоторых соединений хрома(VI):



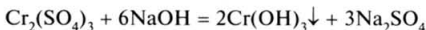
Оксид Cr_2O_3 тугоплавков и химически инертен — он не растворяется ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах. Однако его считают амфотерным, так как при сплавлении, например, с дисульфатом калия¹ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ оксид Cr_2O_3 образует сульфат хрома(III):



Сплавление и спекание оксида Cr_2O_3 с оксидами, гидроксидами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов дает хроматы(III) или хромиты:

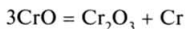


Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ образуется в виде голубовато-серого осадка при взаимодействии растворов солей хрома(III) с щелочами или с раствором аммиака:

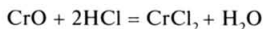


Свежеосажденный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен. Он легко реагирует с кислотами и растворяется в избытке щелочи с образованием ярко-зеленых гидроксокомплексов $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ или $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

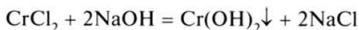
Оксид хрома(II) CrO трудно получить в чистом виде, так как он легко окисляется кислородом воздуха до оксида Cr_2O_3 , а при нагревании в инертной атмосфере диспропорционирует на оксид Cr_2O_3 и металлический хром:



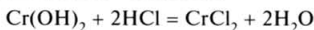
Оксид хрома(II) не взаимодействует с водой и проявляет только основные свойства:



Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ выделяется в виде желтого осадка при добавлении щелочей к растворам солей хрома(II):



Однако даже при получении в инертной атмосфере гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ всегда загрязнен примесью $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладает основными свойствами и легко растворяется в кислотах:



Оксиды, соответствующие степеням окисления +3 и +2, образует только хром.

¹ При плавлении дисульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ отщепляет оксид SO_3 , поэтому его взаимодействие с оксидом хрома(III) можно рассматривать как взаимодействие кислотного оксида с основным. Это обычный способ перевода инертных оксидов в растворимые соли (сульфаты).

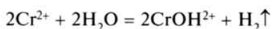
26.5. Соли и другие соединения хрома, молибдена и вольфрама

Хром образует три ряда солей, соответствующих степеням окисления +2, +3 и +6.

Хром(II) образует соли с анионами большинства неорганических кислот. Галогениды хрома(II) (кроме фторида) и сульфат хрома(II) хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей хрома(II) имеют голубой цвет, характерный для аквакомплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При кристаллизации солей из водных растворов обычно образуются их кристаллогидраты: $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

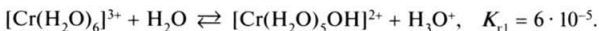
Ионы Cr^{2+} обладают высокой восстановительной способностью и в присутствии различных окислителей быстро превращаются в соединения хрома(III). Поэтому не существуют соли хрома(II) с анионами-окислителями, такими как NO_3^- и ClO^- .

Восстановительная способность ионов Cr^{2+} столь велика, что они постепенно восстанавливают даже воду:



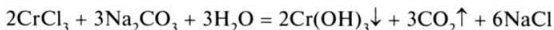
Большинство солей хрома(III) хорошо растворяется в воде и выделяется из водных растворов в виде кристаллогидратов; например, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Важными для практики являются двойные соли — хромокалиевые $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и хромоаммонийные $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ квасцы.

В водных растворах ионы Cr^{3+} гидролизуются:



Аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют фиолетовый цвет, ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ — серо-сиреневый.

Из-за необратимого гидролиза катионы Cr^{3+} не могут сосуществовать в водной среде с анионами слабых кислот (см. подразд. 6.5). Поэтому, например, при взаимодействии растворов хлорида хрома(III) и карбоната натрия осаждается не карбонат хрома(III), а гидроксид хрома(III):



Различными способами синтезировано большое число галогенидов молибдена и вольфрама в низких степенях окисления: WCl_2 , MoCl_2 , MoBr_3 и т.д. Однако в отличие от галогенидов хрома эти соединения не содержат ионов M^{n+} . Вместо этого в их состав входят группировки из нескольких атомов металла, непосредственно связанных друг с другом. Такие группировки называют *кластерами*.

Например, кристаллы MoCl_2 образованы из анионов Cl^- и катионов $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, содержащих октаэдрические кластеры $[\text{Mo}_6]$ (рис. 26.1). Таким образом, строение дихлорида молибдена точнее описывается формулой $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.

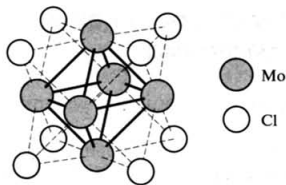


Рис. 26.1. Строение иона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ в составе дихлорида молибдена

Хром, молибден и вольфрам в состоянии окисления +6 образуют соли соответствующих кислот — хромовой, молибденовой и вольфрамовой (см. подразд. 26.4).

В промышленности хроматы щелочных металлов производят сплавлением оксида Cr_2O_3 с карбонатами или щелочами в присутствии окислителя (O_2 , NaNO_3), например:

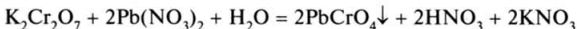


Хроматы щелочных металлов имеют желтый цвет, дихроматы — оранжевый. И те, и другие хорошо растворимы в воде. В растворе между хромат- и дихромат-ионами устанавливается равновесие:



В кислой среде это равновесие смещается в сторону образования дихромат-ионов, в щелочной — в сторону хромат-ионов, поэтому дихроматы получают перекристаллизацией хроматов из кислых растворов. Взаимопревращение хроматов и дихроматов легко наблюдать по изменению цвета: по мере добавления кислоты к лимонно-желтому раствору хромата он постепенно становится оранжевым.

Добавляя к растворам дихроматов соли Ag^+ , Ba^{2+} или Pb^{2+} , получают осадки соответствующих хроматов, которые менее растворимы, чем дихроматы:

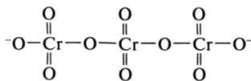
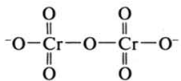


При уменьшении pH среды в растворах дихроматов образуются более сложные изополианионы¹ — красные трихроматы и красно-коричневые тетрахроматы:



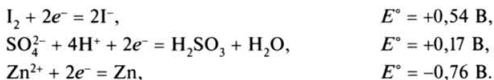
Дихромат-ион и другие изополианионы хрома(VI) представляют собой цепочки из тетраэдров $[\text{CrO}_4]$, соединенных общими вершинами:

¹ Напомним, что *изополианионами* называют анионы, содержащие два (или более) атома металла (в данном случае — хрома), которые соединены друг с другом атомами кислорода. Эти анионы входят в состав *изополисоединений* — кислот и их солей. Изополисоединения ванадия были рассмотрены в гл. 25.



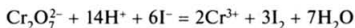
Зависимость окислительных свойств соединений хрома(VI) от pH среды обсуждалась в подразд. 7.2, 7.4.

Производные молибдена и вольфрама в степени окисления +6 гораздо более устойчивы и обладают намного более слабыми окислительными свойствами, чем соли хромовых кислот. Показать это можно на примере реакций восстановления дихроматов, молибдатов и вольфраматов в кислой среде иодид-ионами, сернистой кислотой и цинком. Стандартные электродные потенциалы перечисленных восстановителей равны:



Значения E° показывают, что иодид-ионы обладают слабыми восстановительными свойствами, цинк — сильными, а сернистая кислота занимает промежуточное положение.

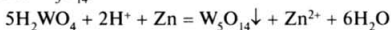
Сильный окислитель ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращается в ион Cr^{3+} под действием даже слабого восстановителя:



Молибденовая кислота и ее соли не реагируют с ионами I^- , но восстанавливаются сернистой кислотой до так называемой *молибденовой сини*, в которой атомы Мо находятся в степенях окисления +5 и +6. Состав этого вещества можно условно¹ описать формулой Mo_5O_{14} ($\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$):



Вольфраматы взаимодействуют только с цинком. При этом образуется *вольфрамовая синь* W_5O_{14} :



26.6. Изополисоединения и гетерополисоединения молибдена и вольфрама

Изополисоединения молибдена(VI) и вольфрама(VI) значительно сложнее и разнообразнее, чем хрома(VI). В слабокислых (pH 2,5—5,0) растворах молибдатов одновременно присутствуют ионы $[\text{HMoO}_7]^-$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ и $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Аналогичные частицы образует и вольфрам. Примеры изополианионов молибдена и вольфрама приведены на рис. 26.2.

Молибдат- и вольфрамат-ионы MO_4^{2-} могут, соединяясь друг с другом, захватывать другие анионы: PO_4^{3-} , SiO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и т.д. Образующиеся при этом сложные анионы называют *гетерополианионами*, а соответствующие кислоты и соли — *гетерополисоединениями*. Например, при добавлении молибда-

¹ Молибденовые и вольфрамовые сини — очень сложные соединения. Строение одной из разновидностей молибденовой сини соответствует формуле $\text{Mo}_{176}\text{O}_{496}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_{32}$.

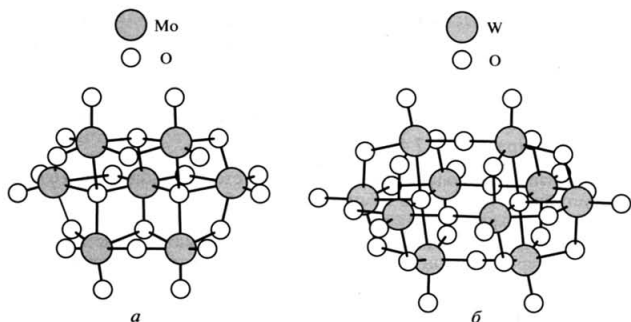


Рис. 26.2. Структура изополианионов $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (а) и $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (б)

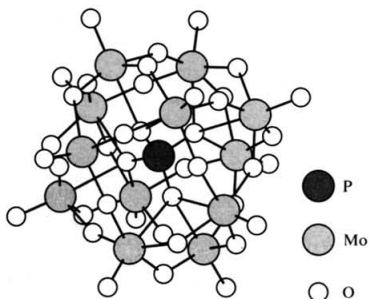
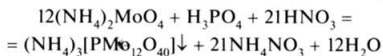


Рис. 26.3. Структура гетерополианиона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

та аммония и фосфорной кислоты к раствору азотной кислоты образуется ярко-желтый осадок, содержащий гетерополианионы $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$:

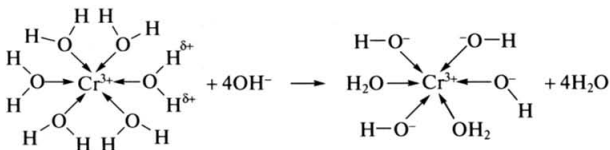


В центре аниона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ находится тетраэдрическая группа $[\text{PO}_4]$, а вокруг нее — 12 атомов молибдена, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода (рис. 26.3). Гетерополисоединения применяют в качестве катализаторов некоторых органических реакций.

26.7. Координационные соединения элементов 6-й группы

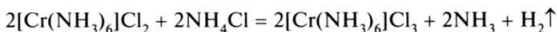
Среди элементов 6-й группы комплексообразование наиболее характерно для хрома. Ион Cr^{3+} образует прочные комплексы с большинством известных лигандов. Его высокая комплексообразующая способность обусловлена малым

ионным радиусом и высоким зарядом. Особенностью комплексов хрома(III) является их *кинетическая инертность* (см. подразд. 11.8). Например, при добавлении избытка концентрированного аммиака к раствору, содержащему ионы Cr^{3+} , выделяется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$, и лишь через сутки образуется раствор сиреневого цвета, содержащий комплексные ионы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$. Единственные комплексы, которые образуются почти мгновенно, — это гидроксокомплексы хрома(III). Это объясняется тем, что они возникают в результате диссоциации координированных молекул воды в аквакомплексах, без разрыва связей $\text{Cr} \leftarrow \text{O}$:



Координационных соединений хрома(II) немного. Важнейшими из них являются аммиакат $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и гексацианохромат $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$. Эти комплексы, как и большинство производных хрома(II), проявляют сильные восстановительные свойства и легко окисляются до соединений хрома(III).

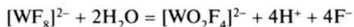
Например, ионы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ постепенно восстанавливают водный раствор NH_4Cl :



Комплексы хрома в высшей для него степени окисления +6 малоустойчивы и проявляют сильные окислительные свойства. Например, ярко-синий комплекс с пероксид-анионами состава $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})]$ образуется при взаимодействии дихромата калия с пероксидом водорода в кислой среде и за 1—2 мин превращается в соединения хрома(III).

Известны комплексные соединения молибдена и вольфрама во всех степенях окисления: от +2 до +6. Благодаря большему по сравнению с хромом атомному радиусу молибден и вольфрам могут иметь более высокие координационные числа: 7 ($\text{K}_2[\text{WCl}_7]$) и 8 ($\text{K}_5[\text{Mo}(\text{CN})_8]$).

Галогенидные комплексы молибдена и вольфрама в высоких степенях окисления +5 и +6 получают в безводной среде; в водных растворах они подвергаются гидролизу с образованием оксогоалогенидов, например:



26.8. Применение и биологическая роль

Применение. Хром широко используют при создании защитных покрытий (хромировании), повышающих износостойкость изделий. Он находит применение как легирующая добавка к специальным сплавам, которая увеличивает их твердость, вязкость и устойчивость к коррозии. В больших ко-

личествах производят нержавеющие хромоникелевые стали, содержащие около 18 % хрома. Очень важны тугоплавкие, жаропрочные и обладающие высоким электрическим сопротивлением сплавы хрома с никелем — *нихромы*. Оксид Cr_2O_3 применяют как абразивный материал, а также в качестве зеленого пигмента в составе масляной краски.

Основными потребителями молибдена и вольфрама в настоящее время являются электротехническая и химическая промышленность. Молибден служит материалом для изготовления нагревателей высокотемпературных печей, элементов электроламп. Из вольфрама делают нити накаливания электрических ламп.

Добавки молибдена и вольфрама к сталям придают им твердость и жаропрочность. Стойкие к коррозии сплавы молибдена и вольфрама заменяют благородные металлы при производстве химической аппаратуры. Карбид вольфрама, по твердости близкий к алмазу, используют для изготовления режущей части буров и резцов.

Биологическая роль. Хром является биогенным элементом. При его дефиците организм человека плохо усваивает углеводы, что приводит к повышению уровня сахара в крови. Однако избыточное содержание соединений хрома(VI) приводит к заболеваниям раком легких и астмой. Триоксид хрома, хроматы и дихроматы ядовиты.

Молибден — один из металлов жизни. Известен ряд ферментов, в активных центрах которых находятся атомы молибдена. Большинство этих ферментов ускоряет процессы, включающие перенос атомов кислорода, т.е. окислительно-восстановительные реакции. В ходе этих реакций Mo(VI) восстанавливается до Mo(V) или Mo(IV) , а затем снова окисляется. Некоторые организмы содержат молибденсодержащий фермент нитрогеназу, катализирующий превращение азота N_2 в аммиак и другие соединения.

В организме человека вольфрам — примесный элемент. Однако у архебактерий, живущих в горячих водах, ферменты содержат не молибден, а вольфрам.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите степени окисления, характерные: а) для хрома; б) молибдена и вольфрама. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Какой из элементов 6-й группы наиболее распространен в природе?
3. Почему молибден и вольфрам близки по свойствам?
4. В каких кислотах и смесях кислот растворяются: а) хром; б) молибден и вольфрам?
5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хрома. Охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.
6. Для каких соединений хрома характерны: а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства?
7. Какая соль обладает наиболее высокой окислительной способностью: хромат(VI) калия, молибдат(VI) калия или вольфрамат(VI) калия?
8. Напишите формулы оксидов молибдена и вольфрама. Охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.
9. Какие частицы называют изополианионами? Приведите примеры изополианионов, содержащих хром(VI), молибден(VI) и вольфрам(VI).

10. В виде каких частиц хром(VI) существует: а) в кислой среде; б) щелочной среде?
11. Какие частицы называют гетерополианионами? Приведите примеры гетерополианионов молибдена(VI) и вольфрама(VI).
12. Какие координационные числа характерны: а) для хрома; б) молибдена и вольфрама?
13. С какими лигандами ионы металлов 5-й группы образуют прочные комплексы? Приведите примеры.

27.1. Общая характеристика

К элементам 7-й группы¹ Периодической системы относят марганец Mn, технеций Tc и рений Re. Электронная конфигурация валентных орбиталей их атомов в основном состоянии $(n-1)d^5ns^2$, поэтому максимально возможная для них степень окисления +7. Для технеция и рения эта степень окисления наиболее устойчива, тогда как производные марганца(VII) менее стабильные и являются сильными окислителями, превосходя в этом отношении соединения хрома(VI). Все элементы 7-й группы проявляют также степени окисления +4 и +6, а марганец помимо этого может находиться в состояниях +2, +3 и +5, причем степень окисления +2 для него наиболее характерна. Некоторые свойства атомов элементов 7-й группы представлены в табл. 27.1.

Таблица 27.1. Свойства атомов элементов 7-й группы

Свойство	Mn	Tc	Re
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$5d^56s^2$
Металлический радиус атома, пм	130	136	137
Энергия ионизации I_1 , эВ	7,44	7,28	7,88
Электроотрицательность	1,5	1,9	1,9

Как и в других группах переходных металлов, из-за лантаноидного сжатия размеры атомов технеция и рения практически одинаковые, и для этих элементов наблюдается большое сходство в химических свойствах.

Марганец — широко распространенный элемент. Известно множество его минералов, представляющих собой главным образом оксиды, гидратированные оксиды и карбонаты, например гаусманит Mn_3O_4 , пиролюзит $MnO_2 \cdot nH_2O$, родохрозит $MnCO_3$. С течением времени оксиды марганца вымываются водой и переносятся реками в моря и океаны, на дне которых благодаря деятельности бактерий скапливаются в виде марганцевых конкреций. На настоящий момент запасы марганца в этих конкрециях оцениваются в миллиарды тонн.

Технеций — наиболее легкий из радиоактивных элементов. Стабильных изотопов он не имеет; наиболее устойчивый изотоп ^{97}Tc имеет период полураспада около 2,6 млн лет. Впервые технеций был получен искусственно в 1937 г. Впоследствии незначительные количества технеция были обнаружены

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа VII группы (VIIB подгруппа).

в молибденовых и урановых рудах, где они образуются под воздействием космических лучей.

Рений — чрезвычайно редкий и рассеянный элемент. В основном он встречается в виде примеси в молибденовых рудах, угле, сланцах, нефти.

27.2. Физические и химические свойства простых веществ

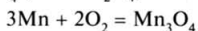
Простые вещества элементов 7-й группы представляют собой серебристо-белые металлы. Некоторые их характеристики приведены в табл. 27.2.

Таблица 27.2. Свойства металлов 7-й группы

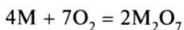
Свойство	Mn	Tc	Re
Температура плавления, °C	1 245	2 200	3 149
Температура кипения, °C	2 080	4 600	5 600
Энтальпия атомизации, кДж/моль	285	657	776
Плотность, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$M^{2+} + 2e^- = M$	-1,185	+0,40	—
$M^{3+} + 3e^- = M$	-0,283	+0,37	+0,30
$MO_4^- + 8H^+ + 7e^- = M + 4H_2O$	+0,74	+0,47	+0,37

Температуры плавления и кипения повышаются от марганца к рению. Последний по тугоплавкости уступает только вольфраму.

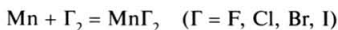
Химическая активность простых веществ в ряду Mn — Tc — Re снижается. Марганец в компактном виде покрывается на воздухе тончайшей оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления даже при нагревании. В мелкодисперсном состоянии марганец, напротив, достаточно активно реагирует с неметаллами. В кислороде марганец сгорает с образованием смешанного оксида Mn_3O_4 ($Mn^{+2}Mn^{+3}O_4$):



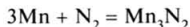
Технеций и рений в компактном виде не реагируют с кислородом. При нагревании на воздухе порошкообразных технеция и рения образуются высшие оксиды M_2O_7 :



С галогенами¹, серой и азотом марганец в основном дает производные в степени окисления +2:

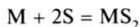


¹ С фтором марганец образует также трифторид MnF_3 .



Технеций и рений с бромом и иодом образуют тригалогениды MГ_3 , с хлором — тетрахлориды MCl_4 , с фтором в случае технеция образуется смесь TcF_5 и TcF_6 , а в случае рения — смесь ReF_6 и ReF_7 .

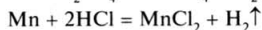
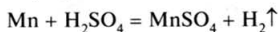
При нагревании технеция и рения с серой образуются сульфиды, содержащие металл в степени окисления +4:



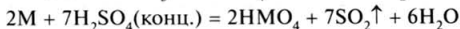
Марганец в ряду стандартных электродных потенциалов стоит между магнием и цинком, т.е. является активным металлом (см. табл. 27.2). В виде порошка марганец при нагревании взаимодействует даже с водой:



Однако в компактном состоянии из-за оксидной пленки к действию воды марганец устойчив. В разбавленных кислотах (кроме азотной) он легко растворяется с образованием солей марганца(II), окрашенных в бледно-розовый цвет аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например:



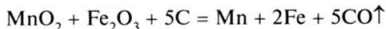
Азотная кислота и концентрированная серная кислота на холоду пассивируют марганец. Однако они легко растворяют технеций и рений с образованием технециевой HTcO_4 и рениевой HReO_4 кислот:



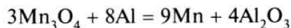
С растворами щелочей металлы 7-й группы не взаимодействуют.

27.3. Получение простых веществ

Большое количество марганца получают для нужд металлургии в виде достаточно дешевого сплава марганца с железом — *ферромарганца*. Сплав содержит до 80 % марганца и образуется при восстановлении смеси оксидов MnO_2 и Fe_2O_3 углем в доменной печи:



Чистый металлический марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца(II) или методом алюмотермии:



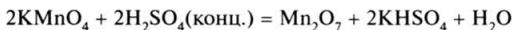
Технеций выделяют из продуктов деления ядерного топлива, рений — из молибденовых руд. Полученное сырье превращают в аммонийные соли технециевой и рениевой кислот, из которых затем водородом восстанавливают металл:



27.4. Оксиды и гидроксиды металлов 7-й группы

Все металлы 7-й группы образуют оксиды M_2O_7 и MO_2 . Кроме того, рений имеет устойчивый оксид ReO_3 , а для марганца известны оксиды, соответствующие степеням окисления +3 и +2. Свойства важнейших оксидов металлов 7-й группы представлены в табл. 27.3. Кроме оксида Mn_2O_7 все они являются кристаллическими веществами.

Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 жидкий при стандартных условиях, получают при добавлении кристаллического перманганата калия к концентрированной серной кислоте:



Этот процесс следует проводить с особой осторожностью, так как оксид Mn_2O_7 неустойчив. Процесс разложения может сопровождаться взрывом:



Более устойчивые оксиды технеция(VII) Tc_2O_7 и рения(VII) Re_2O_7 синтезируют непосредственным взаимодействием порошкообразных металлов с тщательно осушенным кислородом при нагревании.

Все оксиды металлов 7-й группы в степени окисления +7 проявляют кислотные свойства. Взаимодействуя с водой, они образуют сильные кислоты — марганцевую $HMnO_4$, технециевую $HTcO_4$ и рениевую $HReO_4$:



Таблица 27.3. Свойства оксидов металлов 7-й группы

Оксид	Цвет	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
Mn_2O_7	Зеленый	5,9	—	–726,3	–544
Tc_2O_7	Черный	400*	311	–1115	–938
Re_2O_7	Темно-зеленый	337	359	–1272	–1098
ReO_3	Красный	160	300*	–592,9	–514
MnO_2	Черно-коричневый	535*	—	–522	–467
TcO_2	Черный	—	—	—	–372
ReO_2	Коричневый	850*	1363**	–451	–396
Mn_2O_3	Бурый	950*	—	–958	–880
MnO	Серо-зеленый	1840	—	–385	–363

* Температура разложения.

** Температура возгонки.

В индивидуальном виде выделена только технециевая кислота. Это — кристаллическое вещество красного цвета. Марганцевая и рениевая кислоты существуют только в растворах. Сила кислот несколько убывает в ряду $\text{HMnO}_4 - \text{HTcO}_4 - \text{HReO}_4$.

Оксид рения(VI) ReO_3 не растворяется ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот или щелочей. С горячими концентрированными щелочами оксид ReO_3 образует соли:



Оксид марганца(IV) MnO_2 можно получить прокаливанием нитрата марганца(II):



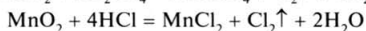
или по реакции



В последнем случае образуется гидратированный оксид $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

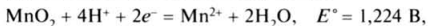
Диоксид марганца относят к амфотерным оксидам, поскольку известны соединения, в которых марганец(IV) существует и в катионной форме (MnF_4 , $\text{Mn(SO}_4)_2$), и в анионной форме (CaMnO_3). Однако в обычных условиях оксид MnO_2 инертен.

Растворить оксид марганца(IV) можно только в горячих концентрированных серной и соляной кислотах; при этом протекают окислительно-восстановительные процессы:



Последнюю реакцию часто используют в лаборатории для получения хлора.

Окислительная способность оксида марганца(IV) зависит от pH среды. Это следует из уравнения Нернста для полуреакции



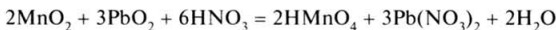
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^4}{C_{\text{Mn}^{2+}}} = 1,224 - 0,118\text{pH} - 0,0295 \lg C_{\text{Mn}^{2+}}.$$

Очевидно, что электродный потенциал тем выше, чем меньше pH среды.

При взаимодействии с сильными окислителями оксид MnO_2 образует в щелочной среде соли марганцовистой кислоты¹ — *манганаты*:



а в кислой — марганцевую кислоту:

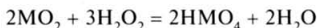
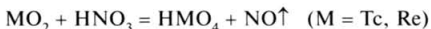


¹ Сама марганцовистая кислота не выделена ни в виде индивидуального вещества, ни в виде растворов.

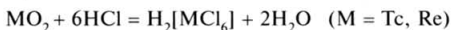
Оксиды технеция(IV) TcO₂ и рения(IV) ReO₂ химически еще более инертны, чем MnO₂. Им присущи восстановительные свойства, и при нагревании на воздухе они переходят в высшие оксиды:



а под действием азотной кислоты и пероксида водорода — в технециевую и рениевую кислоты:



В отличие от оксида MnO₂ в реакциях с концентрированной соляной кислотой TcO₂ и ReO₂ образуют хлоридные комплексы технеция(IV) и рения(IV):



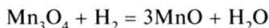
Оксид марганца(III) Mn₂O₃ может быть получен при нагревании MnO₂:



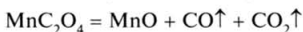
Оксид Mn₂O₃ не растворяется в воде и диспропорционирует при взаимодействии с кислотами:



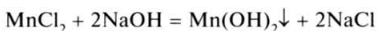
Оксид марганца(II) MnO образуется при восстановлении высших или смешанных оксидов марганца водородом:



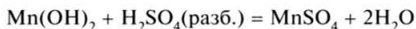
а также при термическом разложении карбоната или оксалата марганца(II) в инертной атмосфере, исключающей возможность окисления MnO:



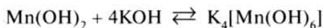
В воде оксид MnO не растворим, и его гидроксид Mn(OH)₂ получают действием щелочи на растворимые соли марганца(II):



Оксид и гидроксид марганца(II) проявляют основные свойства и растворяются в кислотах, например:

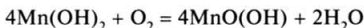


Гидроксид Mn(OH)₂ медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя гидроксокомплексы:

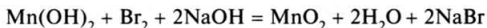


Соединения, в состав которых входят такие комплексные анионы, выделены в виде индивидуальных веществ.

Кислород воздуха переводит гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в оксигидроксид марганца(III):



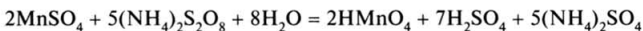
а другие окислители — в оксид MnO_2 :



27.5. Соли металлов 7-й группы

Марганец(II) образует соли со всеми обычными анионами. Эти соли более устойчивы к окислению, чем гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$, и за исключением фосфата, карбоната и сульфида хорошо растворимы в воде. Гидролизуются соли марганца(II) слабо, так как константа диссоциации гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ по второй ступени K_2 равна $5 \cdot 10^{-4}$. Многие из солей при кристаллизации из растворов образуют кристаллогидраты: $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

При взаимодействии с наиболее сильными окислителями (PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBiO_3 , H_5IO_6 и др.) в кислой среде соли марганца(II) дают марганцевую кислоту:



Среди солей марганца(VI) — *манганатов* — наиболее известна калийная соль K_2MnO_4 . Она хорошо растворима в воде, но в нейтральной и кислой среде диспропорционирует:



Манганат калия является исходным сырьем для получения самой важной соли марганца(VII) — *перманганата калия* KMnO_4 . Это — широко используемый в лабораторной практике и в промышленности окислитель. Перманганат калия и другие соли марганцевой кислоты окрашены в темно-фиолетовый цвет. При прокаливании перманганаты разлагаются с выделением кислорода:



Данная реакция является удобным лабораторным способом получения кислорода.

Растворы перманганатов постепенно разлагаются:



Разложению способствует освещение.

В сильнощелочной среде фиолетовый перманганат-ион MnO_4^- самопроизвольно восстанавливается до зеленого манганат-иона MnO_4^{2-} :



Окислительно-восстановительные реакции с участием перманганат-ионов в различных средах обсуждались в подразд. 7.2.

Соли технециевой и рениевой кислот называют соответственно пертехнетатами и перренатами. Они более устойчивы, чем перманганаты, и обладают более слабыми окислительными свойствами.

27.6. Координационные соединения металлов 7-й группы

Комплексные соединения марганца(II) в водных растворах, как правило, малоустойчивы; стабильны только комплексы с полидентатными лигандами. Аквакомплекс марганца $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ входит в состав кристаллогидратов, таких как $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплексообразование в водных растворах стабилизирует неустойчивую для марганца степень окисления +3. Поэтому, например, при пропускании воздуха через раствор, содержащий избыток цианид-ионов и катионы марганца(II), образуется комплексная частица $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, а не $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Комплексные соединения технеция изучены недостаточно. В случае рения получены координационные соединения для всех характерных степеней окисления металла, например $[\text{ReF}_8]^-$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{ReH}_9]^{2-}$ и др.

27.7. Применение и биологическая роль

Применение. Марганец — одна из самых распространенных легирующих добавок к сталям, повышающая их износостойкость и прочность. Оксид марганца(IV) применяют при изготовлении сухих марганец-цинковых гальванических элементов и для осветления стекол. Окислительные свойства перманганата калия позволяют использовать его в органическом и неорганическом синтезе, а также в качестве дезинфицирующего средства в медицине.

Соединения технеция применяют при диагностике опухолей головного мозга и патологии костной ткани. Растворы пертехнетатов используют как ингибиторы коррозии сталей в воде. Технеций, нанесенный на подложку из алюмосиликатов, является эффективным катализатором реакций дегидрирования, изомеризации и крекинга, используемых в нефтехимическом синтезе.

На основе рения создают сплавы с высокими температурами плавления, высокой жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Эти сплавы используют для изготовления деталей реактивных и турбореактивных авиационных двигателей. Из сплавов рения с вольфрамом и молибденом изготавливают высокотемпературные термпары. Мелкодисперсный рений используют в качестве катализатора в нефтеперерабатывающей и химической промышленности. В отличие от платины эти катализаторы в присутствии серы не «отравляются».

Биологическая роль. Марганец — элемент, жизненно необходимый для нормального функционирования живых организмов. Он входит в состав многих ферментов, большинство из которых катализирует реакции, включающие процессы присоединения и отщепления ионов H^+ и OH^- .

Примерами таких ферментов являются аргиназа (ускоряет гидролиз аргинина с образованием орнитина и мочевины) и фосфоглюкомутаза (осуществляет перенос остатка фосфорной кислоты в глюкозофосфатах). Другие марганецсодержащие ферменты ускоряют окислительно-восстановительные процессы. Например, Mn-супероксиддисмутаза обеспечивает превращение анион-радикалов O_2^- в пероксид водорода H_2O_2 . В процессе работы этого фермента марганец переходит из состояния окисления +2 в состояние +3, и обратно: $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$.

Марганец может замещать магний в комплексах с АТФ и АДФ. Он участвует в процессах синтеза ряда витаминов и гемоглобина. Синтез хлорофилла в растениях также происходит при участии марганца. Технеций и рений в живых организмах являются примесными элементами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите степени окисления, характерные: а) для марганца; б) технеция и рения. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Какой из элементов 7-й группы наиболее распространен в природе?
3. Почему технеций и рений имеют близкие химические свойства?
4. В каких кислотах и смесях кислот растворяются: а) марганец; б) технеций и рений?
5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов марганца. Охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.
6. В состав каких частиц входит марганец(VI)? В какой среде устойчивы эти частицы?
7. Для каких соединений марганца характерны: а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства?
8. Какая соль обладает наиболее высокой окислительной способностью: перманганат калия, пертехнетат калия или перренат калия?
9. В какой среде перманганат-ион проявляет наибольшую окислительную способность: в кислой, нейтральной или щелочной? Объясните, почему.
10. Напишите формулы оксидов технеция и рения. Охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.
11. Назовите продукты взаимодействия высших оксидов металлов 7-й группы с водой.
12. В каком состоянии (степени) окисления марганец образует наиболее прочные комплексы? Приведите примеры.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8—10-Й ГРУПП.

ТРИАДА ЖЕЛЕЗА

28.1. Общая характеристика

Для переходных металлов четвертого периода 8—10-й групп: железа, кобальта и никеля — валентными являются $3d$ - и $4s$ -электроны. Степень окисления, равная полному числу валентных электронов, достигается только в случае железа в единственном, крайне нестабильном соединении FeO_4 . Для всех трех элементов наиболее характерна степень окисления +2, а для железа и в меньшей степени для кобальта стабильна также степень окисления +3. При переходе от железа(III) к кобальту(III) устойчивость соединений значительно падает. Степени окисления +4 и +6 для металлов триады железа имеют второстепенное значение. Важнейшие свойства атомов железа, кобальта и никеля приведены в табл. 28.1.

Размер атома в ряду $\text{Fe}—\text{Co}—\text{Ni}$ немного уменьшается, а первая энергия ионизации I_1 остается примерно постоянной. Электроотрицательность всех элементов триады железа одинаковая.

Железо — широко распространенный элемент, кобальт и никель — элементы средней распространенности. Причем кобальт встречается реже, чем никель.

Для железа известны залежи как оксидных (магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3), так и сульфидных (пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS) минералов. Следует также отметить, что значительную долю силикатной оболочки и мантии Земли составляет минерал оливин $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$.

Кобальт и никель преимущественно сопутствуют в сульфидных рудах друг другу и меди, но иногда образуют самостоятельные минералы, например кобальтин CoAsS , шмальтин CoAs_2 , кобальтит CoS , никелин NiAs , миллерит NiS . Важной никелевой рудой является также гарниерит $(\text{Ni},\text{Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 28.1. Свойства атомов железа, кобальта и никеля

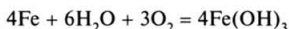
Свойство	Fe	Co	Ni
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Металлический радиус атома, пм	126	125	124
Радиус иона M^{2+} , пм	78	74	69
Энергия ионизации I_1 , эВ	7,89	7,87	7,64
Электроотрицательность	1,8	1,8	1,8

Предполагается, что ядро Земли состоит из железа, содержащего около 5 % никеля, а также меньшее количество кремния, серы и других элементов. Примерно такой же состав имеют железные метеориты.

28.2. Физические и химические свойства простых веществ

Железо, кобальт и никель представляют собой тугоплавкие пластичные металлы. Некоторые их свойства представлены в табл. 28.2. Все три металла *ферромагнитны*: они могут намагничиваться и в намагниченном состоянии создавать сильное магнитное поле.

Металлы триады железа в обычных условиях обладают сравнительно низкой реакционной способностью. Активность металлов сильно возрастает при измельчении и нагревании. Железо, во влажном воздухе довольно быстро корродирует (см. подразд. 7.9) с образованием гидратированного оксида (ржавчины), не обладающего защитными свойствами. Процесс ржавления (коррозии) может быть представлен суммарным уравнением



При нагревании на воздухе в отсутствие воды компактное железо сначала образует пленку оксида переменного состава, близкого к FeO. При более сильном нагревании образуется оксид Fe₂O₃, а затем «железная окалина» Fe₃O₄.

Кобальт и никель к воздействию воздуха и воды в обычных условиях устойчивы (поэтому никель часто применяют в качестве защитного покрытия изделий из железа), однако при нагревании их порошков на воздухе образуются оксиды CoO и NiO.

В мелкораздробленном состоянии все три металла пиррофорны, т.е. загораются на воздухе уже при комнатной температуре:

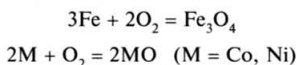
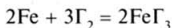


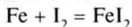
Таблица 28.2. Свойства металлов триады железа

Свойство	Fe	Co	Ni
Температура плавления, °С	1 535	1 495	1 455
Температура кипения, °С	2 750	2 957	2 897
Энтальпия атомизации, кДж/моль	417	428	429
Плотность, г/см ³	7,87	8,90	8,90
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: M ²⁺ + 2e ⁻ = M	-0,44	-0,28	-0,26

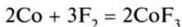
При нагревании железа с фтором, хлором и бромом образуются тригалогениды:



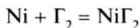
Иод окисляет железо лишь до состояния +2:



Кобальт образует тригалогенид только с фтором:



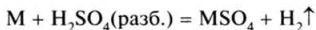
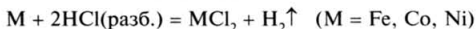
Никель со всеми галогенами дает дигалогениды:



Металлы триады железа при нагревании реагируют с серой и другими халькогенами, образуя соединения МЭ и МЭ₂.

В большинстве известных соединений элементов триады железа с азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором образуются связи металлического типа.

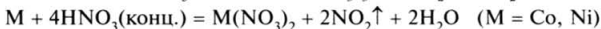
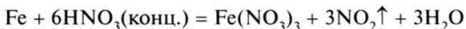
Согласно значениям стандартных электродных потенциалов, приведенным в табл. 28.2, железо, кобальт и никель являются металлами средней активности. В разбавленных соляной, серной и азотной кислотах они растворяются с образованием солей, содержащих катионы металлов в степени окисления +2:



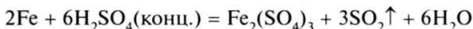
Скорость реакций с участием железа обычно выше, чем с кобальтом и никелем. Как самый активный металл в триаде железо может восстанавливать сильноразбавленную азотную кислоту¹ даже до иона аммония NH₄⁺:



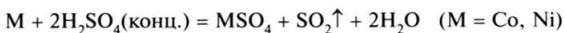
Очень концентрированная («дымящая» ~92 %) азотная кислота на холоду пассивирует все три металла, а при нагревании энергично окисляет железо до состояния +3, а кобальт и никель до +2:



Аналогичным образом на металлы триады железа действует концентрированная серная кислота. На холоду она их пассивирует, а при нагревании окисляет железо до Fe³⁺, кобальт и никель до Co²⁺ и Ni²⁺:



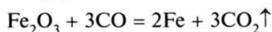
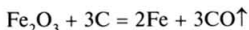
¹ Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты от ее концентрации и активности реагирующего металла обсуждалась при рассмотрении химии азота (см. подразд. 18.2.4).



К действию щелочей железо, кобальт и никель устойчивы.

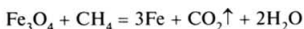
28.3. Получение простых веществ

В настоящее время железо получают и используют исключительно в виде сплавов с углеродом — чугуна и стали. Для их получения оксид железа(III) восстанавливают в доменных печах действием углерода, а также оксида углерода(II):



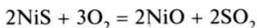
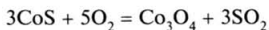
Полученное таким образом железо плавится и растворяет углерод. При затвердевании этого расплава образуется *чугун*, содержащий 2—6 мас. % углерода. Чугун используют как самостоятельный материал, однако большую его часть перерабатывают в *сталь*, в которой углерода не более 2 мас. %. В отличие от хрупкого чугуна сталь поддается механической обработке. Для улучшения свойств сталь *легируют*, т. е. добавляют к ней другие металлы (Mn, Cr, Ni и т. д.). Сталь, легированная 18 % хрома и 8 % никеля, не поддается коррозии ни на воздухе, ни в кислоте; ее называют *нержавеющей*.

Более прогрессивным в настоящее время считается «прямой» способ получения стали, который исключает стадию выплавки чугуна. Он основан на восстановлении так называемых «железорудных окатышей» — комков из смеси железной руды и кокса метаном или водородом, например:

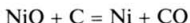
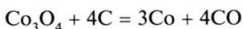


Чистое железо, не содержащее углерода, производят в небольших количествах восстановлением оксида Fe_2O_3 водородом.

Кобальт и никель получают в процессе комплексной переработки их сульфидных руд, содержащих обычно также медь, железо и другие металлы. Методы их получения сложны и сильно зависят от состава руды. Чаще всего сульфиды путем обжига переводят в оксиды:



которые затем растворяют в кислоте. Полученную смесь солей никеля и кобальта разделяют химическим путем, чистые соли переводят в гидроксиды, потом в оксиды, а уже из оксидов углем восстанавливают металлы:

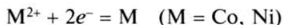


Для получения особо чистых кобальта и никеля проводят *электролитическое рафинирование* — электролиз раствора сульфата кобальта(II) или суль-

фата никеля(II) с анодом из неочищенного кобальта или никеля. Анод при этом растворяется:



а на катоде металл выделяется вновь:



Напряжение, при котором ведут электролиз, подбирают так, чтобы примеси менее активных металлов, например платины и палладия, нередко сопровождающих в небольших количествах никель, не переходили в раствор и выпадали в виде осадка — *шлама*, а более активных, в частности железа, — не выделялись из раствора.

28.4. Оксиды и гидроксиды металлов триады железа

Устойчивые оксиды, образуемые металлами триады железа, перечислены в табл. 28.3. Все они — кристаллические вещества.

Для железа, как было отмечено, получен также тетраоксид FeO_4 , для никеля известен диоксид NiO_2 . Оба эти соединения крайне неустойчивы.

Все три элемента образуют оксиды MO , которые имеют преимущественно ионное строение.

Получить оксид FeO можно осторожным окислением металлического железа, термическим разложением оксалата железа(II), а также взаимодействием железа с оксидом Fe_3O_4 :

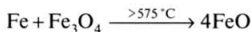
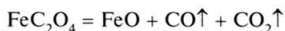


Таблица 28.3. Свойства оксидов металлов триады железа

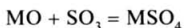
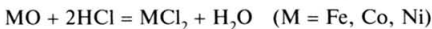
Оксид	Цвет	Температура плавления, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
FeO	Черный	~1 360	-265	-244
CoO	Оливково-зеленый	1 935	-239	-215
NiO	Серо-зеленый	1 955	-240	-212
Fe_3O_4	Черный	1 540*	-1 117	-1 014
Co_3O_4	Черный	900*	-887	-767
Fe_2O_3	Красный	1 565*	-822	-740

* Температура разложения.

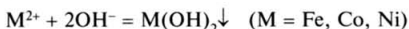
При температуре ниже 575 °С оксид FeO термодинамически неустойчив, и должна протекать обратная реакция его диспропорционирования на оксид Fe₃O₄ и металлическое железо. Однако распад FeO идет настолько медленно, что при комнатной температуре этот оксид может храниться практически вечно.

В кристаллах FeO часть ионов железа почти всегда окислена до Fe³⁺, и по условию электронейтральности атомов кислорода в них должно быть несколько больше, чем атомов железа. Поэтому фактический состав оксида железа(II) можно описать формулой Fe_{1-x}O (x = 0,05 — 0,16). Аналогичная нестехиометричность наблюдается и для оксидов CoO и NiO.

У всех оксидов MO преобладают основные свойства. В воде они не растворяются, но легко реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



Малорастворимые гидроксиды M(OH)₂ получают путем взаимодействия растворимых солей с щелочами:



Их основность убывает от гидроксида железа(II) к гидроксиду никеля(II), что подтверждают значения констант диссоциации M(OH)₂ по второй ступени: Fe(OH)₂ — 1,3 · 10⁻⁴, Co(OH)₂ — 5 · 10⁻⁵, Ni(OH)₂ — 2,5 · 10⁻⁵.

При реакции с очень концентрированными (50 — 60 %) растворами щелочей гидроксиды Fe(OH)₂ и Co(OH)₂ образуют гидроксокомплексы [M(OH)₆]⁴⁻, т.е. проявляют слабо выраженную амфотерность.

Оксиды M₃O₄, известные для железа и кобальта, содержат одновременно ионы металла в степенях окисления +2 и +3, т.е. их состав описывается формулой M⁺²M⁺³₂O₄. Оксид железа Fe₃O₄, встречающийся в природе в виде минерала магнетита, проявляет ферромагнитные свойства.

Именно магнетит познакомил человека с магнитными явлениями. До изобретения постоянных магнитов из железа и других металлов магнетит использовали для изготовления стрелок компасов и других магнитных изделий.

При реакции с кислотами оксид Fe₃O₄ образует смесь солей железа(II) и железа(III):

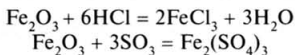


Оксид Co₃O₄ в тех же условиях дает только соль кобальта(II). Содержащий в нем ион Co³⁺ окисляет анион кислоты или входящий в состав оксида ион кислорода:

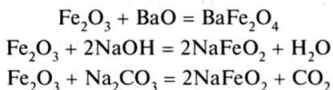


Оксид M₂O₃ существует только для железа. Известно несколько полиморфных модификаций оксида Fe₂O₃. Наиболее устойчивая из них — α-Fe₂O₃ встречается в природе в виде минерала гематита. Оксид железа(III) имеет преимуще-

щественно основной характер и взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами:



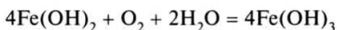
Некоторые признаки амфотерности оксид Fe_2O_3 проявляет при взаимодействии с расплавами основных оксидов, щелочей и карбонатов щелочных металлов, образуя ферраты(III) или, как их чаще называют, *ферриты*:



Эти соединения подобно рассмотренным выше оксидам M_2O_3 содержат два типа катионов и ионы кислорода. Поэтому правильнее считать их не солями, а двойными оксидами.

Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ известны для всех элементов триады железа. Общий способ их получения состоит в окислении гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_2$ в щелочной среде.

Условия перехода гидроксида $\text{M}(\text{OH})_2$ в $\text{M}(\text{OH})_3$ наглядно демонстрируют падение относительной устойчивости состояния +3 в ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$. Гидроксид железа(II) настолько легко окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что получить белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно только при особо тщательном удалении кислорода из реакционной смеси. При доступе воздуха осадок практически мгновенно приобретает грязно-зеленый цвет, связанный с частичным окислением железа, а через некоторое время полностью превращается в бурый гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



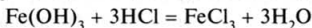
Гидроксид кобальта(II) окисляется на воздухе очень медленно. С достаточной скоростью реакция идет под действием более сильных окислителей, например пероксида водорода H_2O_2 :



Наиболее устойчив к воздействию окислителей гидроксид никеля(II). С кислородом или пероксидом водорода он не реагирует, так что перевести его в гидроксид никеля(III) можно только наиболее сильными окислителями, например хлором или бромом в щелочной среде:

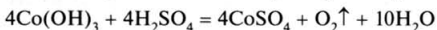
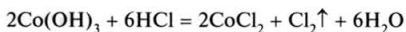


Гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$ имеют преимущественно основной характер. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко растворяется в кислотах, давая соли железа(III):



Гидроксид кобальта(III) при взаимодействии с кислотами¹ ведет себя подобно оксиду Co_2O_3 , т. е. восстанавливается до более устойчивой для кобальта степени окисления +2:

¹ При взаимодействии гидроксида кобальта(III) с серной кислотой на холоду кобальт(III) не изменяет свою степень окисления: $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.



Аналогично реагирует с кислотами и гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

При взаимодействии с очень концентрированными растворами щелочей гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$ образуют гидрохсокомплексы различного состава, например $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})_6]$. Это указывает на наличие у них слабо выраженной амфотерности.

Малоустойчивые оксиды FeO_4 и NiO_2 получают электролитическим окислением соединений железа и никеля в сильнощелочных растворах. Диоксид никеля, кроме того, образуется вместе с $\text{Ni}(\text{OH})_3$ при окислении гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ галогенами в щелочной среде.

Интересно, что хотя в оксиде FeO_4 железо находится в высокой степени окисления, этот оксид является безразличным, а не кислотным. Оксид неустойчив и быстро разлагается с выделением кислорода. Из-за молекулярного строения растворимость FeO_4 в органических растворителях, например в тетрахлорметане, больше, чем в воде.

Оксиды FeO_4 и NiO_2 являются исключительно сильными окислителями.

28.5. Соли железа, кобальта и никеля

Для железа устойчивость степеней окисления +2 и +3 примерно одинаковая, поэтому этот элемент образует два ряда солей. Кобальт также проявляет степени окисления +2 и +3, но простые соли кобальта(III) малоустойчивы и немногочисленны. Никель присутствует в солях исключительно в степени окисления +2.

Соли железа(II), кобальта(II) и никеля(II) известны почти для всех существующих кислот. Их растворы содержат аквакатионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ бледного голубовато-зеленого цвета, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розового цвета и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зеленого цвета. Перечисленные катионы подвержены гидролизу лишь в незначительной степени: для гидратированного катиона Ni^{2+} константа гидролиза по первой ступени равна $4 \cdot 10^{-10}$, для Co^{2+} — $2 \cdot 10^{-10}$, для Fe^{2+} — $8 \cdot 10^{-11}$. Большинство солей железа, кобальта и никеля в степени окисления +2 хорошо растворимы в воде. Исключение составляют фториды, карбонаты, силикаты и фосфаты. Как правило, соли кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов.

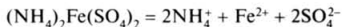
Сульфат железа(II) (так называемый «железный купорос») кристаллизуется в виде гептагидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Галогениды (кроме фторидов), нитраты и многие другие соли Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} имеют состав $\text{M}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ионы Fe^{2+} являются слабыми восстановителями (стандартный электродный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен 0,77 В). В составе кристаллических веществ и в растворах они медленно окисляются на воздухе:



Скорость окисления резко падает при подкислении, поэтому в лабораториях растворы сульфата железа(II) обычно готовят с добавлением серной кислоты. Наиболее устойчива на воздухе так называемая *соль Мора* — двойной

сульфат аммония и железа(II) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При растворении в воде она полностью диссоциирует, позволяя получить раствор практически без примеси Fe^{3+} :



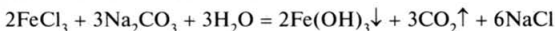
Соли кобальта(II) и никеля(II) на воздухе устойчивы.

Соли железа в степени окисления +3 известны для большинства кислот. Однако гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — довольно слабое основание ($K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$), поэтому гидратированные ионы Fe^{3+} в растворах подвергаются заметному гидролизу и создают сильноокислую среду:



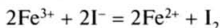
Нагревание смещает равновесие гидролиза вправо; например, при кипячении разбавленных растворов хлорида железа(III) происходит полный гидролиз соли с образованием коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Соли железа(III) с наиболее слабыми кислотами, например с угольной, не могут быть получены в водном растворе из-за необратимого гидролиза (см. подразд. 6.5):



По растворимости солей и склонности их к гидролизу соединения железа в степени окисления +3 напоминают соединения алюминия и хрома(III). Среди производных обычных кислот растворимы галогениды (кроме фторидов), сульфаты и нитраты железа(III). При кристаллизации из растворов, содержащих сульфаты калия или аммония, катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} образуют двойные соли — *квасцы* $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При растворении в воде квасцы полностью диссоциируют на ионы M^+ , M^{3+} , SO_4^{2-} .

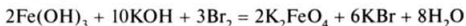
Ионы Fe^{3+} проявляют окислительные свойства. Например, они вытесняют иод из иодидов:



Из солей кобальта(III) в кристаллическом состоянии получены фторид и сульфат. В растворах могут существовать также некоторые другие соли, анионы которых устойчивы к окислению, например $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$. Стандартный электродный потенциал пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ равен +1,82 В, поэтому все соли кобальта(III) являются исключительно сильными окислителями. Окрашенные в синезеленый цвет гидратированные катионы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ легко окисляют даже воду:

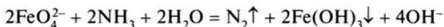


При реакции гидроксида железа(III) с хлором или бромом в сильноокислительной среде получают ферраты(VI), содержащие анионы FeO_4^{2-} :



При подкислении соединения железа(VI) сразу же разлагаются, поэтому ни оксид FeO_3 , ни гидроксид — «железную кислоту» H_2FeO_4 получить не удастся.

Красно-фиолетовые ионы FeO_4^{2-} являются чрезвычайно сильным окислителем, превосходящим по силе дихромат-, перманганат-ионы и ионы Co^{3+} ($E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = +2,2 \text{ В}$); даже на холоду они окисляют аммиак:

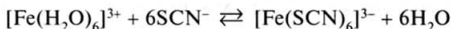


28.6. Координационные соединения металлов триады железа

Железо в степени окисления +2 образует устойчивые комплексные соединения только с лигандами сильного поля, в первую очередь с цианид-ионами CN^- . Константа устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, входящего в состав гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемого «желтой кровяной солью», составляет $\beta = 10^{37}$, поэтому в его растворах ионы Fe^{2+} и CN^- обнаружить невозможно. Кроме того, этот комплекс кинетически инертен (см. подразд. 11.8), вследствие чего даже термодинамически «разрешенные» реакции с его участием идут с очень низкой скоростью.

Комплексы Fe^{2+} с лигандами слабого поля, например с галогенид-ионами, малоустойчивы, хотя и могут быть получены при большом избытке лиганда. В водных растворах они в значительной степени диссоциируют. Также малоустойчив аммиачный комплекс железа $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, который существует в отсутствие воды или в растворах с очень высокой концентрацией аммиака и ионов аммония.

Железо в степени окисления +3 образует устойчивые комплексы со многими лигандами, например с ионами F^- , CN^- , PO_4^{3-} . Комплексы железа(III) с тиоцианат-ионами SCN^- обладают интенсивной кроваво-красной окраской:



Выше приведено упрощенное уравнение реакции. На самом деле образуется смесь комплексов, в которых молекулы воды замещены ионами SCN^- в различной степени, включая нейтральную частицу $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Из-за невысокой устойчивости тиоцианатных (роданидных) комплексов их окраска исчезает при добавлении к раствору лигандов, более прочно связывающихся с железом(III), например фторид- и фосфат-ионов.

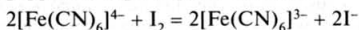
Комплексы железа(III) с ионами Cl^- и Br^- намного менее устойчивы, чем фторидные; координационное число Fe^{3+} в них не превышает 4. Иодидные комплексы не существуют, так как ион I^- восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Самые устойчивые комплексы железо(III) образует с лигандами сильного поля. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, входящий в состав так называемой «красной кровяной соли» $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, с термодинамической точки зрения еще более устойчив ($\beta = 10^{44}$), чем аналогичный комплекс железа(II). Однако гексацианоферрат(III) не является кинетически инертным, поэтому, в частности, красная кровяная соль намного более ядовита, чем желтая.

Анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ образуют ярко-синий осадок с катионами Fe^{3+} , а ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — с ионами Fe^{2+} . Эти реакции используют для обнаружения в растворах ионов железа. Продукт первой реакции ранее называли «берлинской

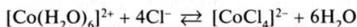
лазурью», второй — «турнбулевой синью», однако в настоящее время доказано, что это — вещества одного и того же состава, который приближенно описывают формулой $KFe\left[Fe(CN)_6\right]^{\begin{smallmatrix} +3 \\ +2 \end{smallmatrix}}$. Берлинскую лазурь используют как синий пигмент.

Как показано в подразд. 11.8, присутствие лигандов стабилизирует ту степень окисления иона-комплексобразователя, в которой он образует более устойчивый комплекс. Например, константа устойчивости гексацианоферрата(III) намного больше константы устойчивости гексацианоферрата(II), поэтому стандартный потенциал пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, равный 0,36 В, меньше, чем пары аквакомплексов Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^\circ = 0,77$ В). Соответственно, цианидный комплекс окисляется легче, чем гидратированный ион Fe^{2+} . Например, гексацианоферраты(II) реагируют с иодом:



Комплексы, образованные кобальтом(II), как правило, более устойчивы, чем аналогичные соединения железа. Аммиачные комплексы кобальта(II) имеют октаэдрическое строение; геометрия хлоридных и тиоцианатных комплексных частиц кобальта(II) — тетраэдрическая. Большинство тетраэдрических комплексов имеет ярко-синий или голубой цвет.

При добавлении соляной кислоты или хлоридов к растворам солей кобальта(II) происходит обратимая реакция



Эта реакция наглядно демонстрирует закономерности смещения химического равновесия. Поскольку аквакомплекс имеет розовую, а тетрахлокобальтат-ион — синюю окраску, за изменением состояния системы можно следить визуально. Равновесие смещается вправо при повышении температуры (что говорит об эндотермичности процесса), увеличении концентрации ионов Cl^- , а также при снижении концентрации (активности) воды путем добавления к раствору этилового спирта или ацетона.

Кобальт в степени окисления +3 образует большое число очень устойчивых комплексных соединений. Комплексообразование стабилизирует степень окисления +3 кобальта сильнее, чем железа. Например, для аммиачного комплекса $[Co(NH_3)_6]^{2+} - \beta = 1 \cdot 10^4$, для $[Co(NH_3)_6]^{3+} - 1 \cdot 10^{36}$. Поэтому потенциал пары Co^{3+}/Co^{2+} снижается от 1,82 В в водной среде до 0,1 В в растворе, содержащем аммиак.

Поскольку различие в устойчивости цианидных комплексов кобальта(III) и кобальта(II) больше, чем аммиачных комплексов, стандартный электродный потенциал пары $[Co(CN)_6]^{3-}/[Co(CN)_5H_2O]^{3-}$ равен -0,83 В. Это значение говорит о том, что цианидный комплекс кобальта(II) является настолько сильным восстановителем, что способен восстанавливать до водорода даже воду:

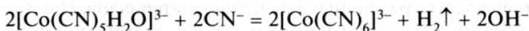


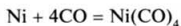
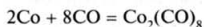
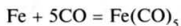
Схема электронного строения иона гексаамминкобальта(III), приведенная на рис. 11.12, а, показывает, что в этом ионе все связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали заполнены электронами. Данный ион, как и большинство октаэдрических комплексов кобальта(III), не только термоди-

намически высокостабилен, но и кинетически весьма инертен. Например, согласно термодинамическим расчетам гексаамминкобальт(III) должен разрушаться уже в 1 М кислоте, однако в действительности он сохраняется в течение нескольких часов даже в среде концентрированной серной кислоты.

Комплексы никеля(II) более устойчивы, чем аналогичные соединения железа(II) и кобальта(II). Например, константа устойчивости иона гексаамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} - \beta = 5 \cdot 10^8$ (для $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ константа устойчивости неизвестна; для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} - \beta = 1 \cdot 10^4$).

Никель в степени окисления +3 не образует устойчивых комплексов с аммиаком, гидроксид- и галогенид-ионами.

Взаимодействие порошков металлов триады железа с оксидом углерода(II) при повышенной температуре и повышенном давлении приводит к образованию особых комплексных соединений — *карбонилов*, в которых роль лигандов выполняют молекулы CO. Формальная степень окисления металла в них равна нулю:



Карбонилы железа и никеля представляют собой жидкости, карбонил кобальта — твердое вещество. Карбонилы не растворяются в воде, но растворяются в бензоле и диэтиловом эфире, а при высокой температуре разлагаются по реакциям, обратным приведенным выше. Образование и последующее разложение карбонилов железа и никеля используют в промышленности для производства металлов высокой чистоты. Все карбонилы очень ядовиты.

28.7. Применение и биологическая роль

Применение. Человек начал использовать железо примерно на рубеже III и II тысячелетий до нашей эры, и с тех пор железо — важнейший металл. Практическое применение чугуна и стали в настоящее время не нуждается в особых комментариях. Достаточно сказать, что на железо приходится 95 % мирового металлургического производства.

На более ранних стадиях развития цивилизации человек использовал для изготовления орудий железные метеориты, а также самородное железо, которое иногда встречается в вулканических областях.

Еще в Древнем Китае керамические изделия окрашивали в синий цвет соединениями кобальта. В настоящее время кобальт используют преимущественно в производстве различных магнитных материалов. Например, из сплава кобальта с хромом делают жесткие диски для компьютеров.

Никель, обладающий высокой коррозионной стойкостью, широко применяют в качестве материала для защитных и одновременно декоративных покрытий на изделиях из железа и стали. В виде весьма устойчивых к коррозии и легко обрабатываемых сплавов с медью никель используют в химической

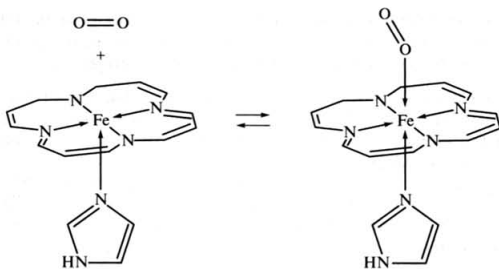


Рис. 28.1. Комплекс железа с гемоглобином, взаимодействующий с молекулой кислорода

промышленности, а также для чеканки монеты. Сплавы никеля с хромом, алюминием и другими металлами являются основой материалов, из которых делают лопатки турбин электростанций и авиационных двигателей. Кроме того, гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ незаменим при изготовлении щелочных аккумуляторов, в том числе никель-металлогидридных (Ni-MH), широко используемых для портативной электроники.

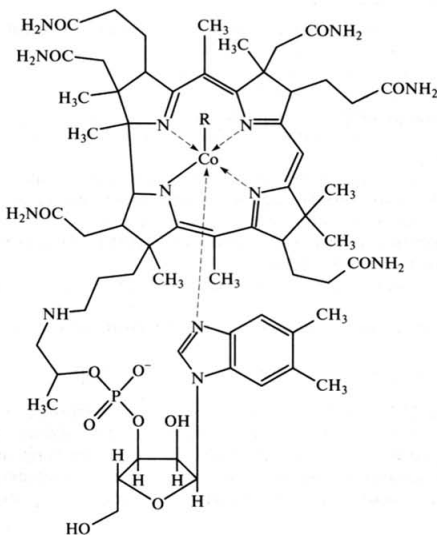


Рис. 28.2. Строение молекулы витамина B_{12} ($\text{R} = \text{OH}, \text{CH}_3$)

Биологическая роль. Железо является жизненно необходимым элементом. В организме человека содержится до 5 г железа, которое сосредоточено преимущественно (~ 57 %) в крови в виде гемоглобина.

Гемоглобин — сложная по составу белковая молекула, которая содержит небелковую группу — гем. Гем представляет собой комплекс железа(II) с макроциклическим лигандом порфиринового типа, похожим на тот, который входит в состав хлорофилла (см. рис. 20.1). Атом железа связан с четырьмя атомами азота молекулы порфирина. Пятое место в его координационном окружении занимает атом азота белковой части молекулы. Кроме того, как схематически показано на рис. 28.1, к атому железа обратимо присоединяется молекула O_2 .

Помимо этого железо входит в состав большого числа ферментов дыхательной цепи.

Кобальт относится к микроэлементам, однако, как и железо, он жизненно необходим. В организме человека он присутствует главным образом в виде витамина B_{12} (рис. 28.2), который представляет собой порфириновый комплекс, содержащий кобальт в степени окисления +3. В больших количествах кобальт токсичен.

Никель в организме человека участвует в процессах кроветворения и углеводного обмена. При избыточном содержании никель, как и кобальт, токсичен.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие орбитали атома кобальта имеют более высокую энергию: $4s$ или $3d$?
2. Перечислите важнейшие степени окисления, проявляемые металлами триады железа, и укажите, какие из них наиболее устойчивы.
3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов железа(II), кобальта(II) и никеля(II).
4. Сравните восстановительную способность гидроксидов железа(II), кобальта(II) и никеля(II).
5. Какие продукты образуются при взаимодействии гидроксидов железа(III), кобальта(III) и никеля(III) с разбавленной серной кислотой?
6. Каковы степени окисления железа в оксиде Fe_3O_4 ?
7. Как изменяются температуры плавления металлов триады железа при движении по периоду слева направо?
8. Укажите важнейшие способы, применяемые для защиты железных изделий от коррозии.
9. Почему область существования оксида FeO намного больше, чем оксидов CoO и NiO ?
10. Можно ли получить в водной среде: а) карбонат железа(II); б) карбонат железа(III)?
11. Будет ли ион Co^{2+} взаимодействовать с перманганатом калия в кислой среде?
12. Можно ли получить нейтральный раствор хлорида железа(III)?
13. Будут ли ионы Fe^{3+} в составе тиоцианатного комплекса проявлять более сильные окислительные свойства, чем в составе аквакомплекса? (*Примечание.* Тиоцианатный комплекс $Fe(II)$ весьма малоустойчив.)

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8—10-Й ГРУПП. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

29.1. Общая характеристика

Семейство платиновых металлов, или платиноидов, объединяет элементы *триады палладия* (Ru, Rh, Pd) и *триады платины* (Os, Ir, Pt). Как и элементы триады железа, платиновые металлы входят в 8—10-е группы Периодической системы. В короткопериодной форме системы эти группы объединены в побочную (VIII) подгруппу VIII группы.

Хассий ^{108}Hs , мейтнерий ^{109}Mt и дармштадтий ^{110}Ds , вероятно, составляют еще одну триаду, входящую в семейство платиновых металлов, однако они получены лишь в количестве нескольких атомов и их свойства в настоящее время почти не изучены.

В атомах платиновых металлов валентными, как и у всех d -элементов, являются $(n-1)d$ - и ns -электроны. Однако только рутений и осмий образуют соединения со степенью окисления +8, равной полному числу валентных электронов. Степень окисления остальных платиноидов не превышает +6.

В атомах многих платиноидов происходит «проскок» электрона с ns - на $(n-1)d$ -орбиталь. Палладий с электронной конфигурацией $[\text{Kr}]4d^{10}$ — единственный элемент, в атоме которого номер внешнего энергетического уровня ($n=4$) не равен номеру периода (пятый). Однако все эти особенности распределения электронов по атомным орбиталям не оказывают существенного влияния на свойства металлов. Так, хотя у трех элементов 10-й группы (Ni, Pd, Pt) электронные конфигурации свободных атомов различаются (соответственно $3d^84s^2$, $4d^{10}5s^0$, $5d^96s^1$), образуемые ими простые вещества имеют однотипную зонную структуру, а заселенность валентных атомных орбиталей в этих веществах приближенно описывается формулой $(n-1)d^{9.4}ns^{0.6}$.

Все платиноиды проявляют степень окисления +4. Известны также соединения, в которых платиноиды имеют степень окисления +2, +3, +6, +8. Комплексообразование может стабилизировать и другие степени окисления, например для осмия +1 в соединении $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$.

Важнейшие свойства атомов рутения, родия и палладия приведены в табл. 29.1, осмия, иридия и платины — в табл. 29.2. Поскольку платиновые металлы практически не образуют соединений, связи в которых можно считать ионными, значения ионных радиусов для них не приведены.

В отличие от элементов триады железа размеры атомов платиновых металлов от 8-й к 10-й группе немного возрастают. Как и во всех группах d -элементов, из-за лантаноидного сжатия атомы $4d$ - и $5d$ -элементов имеют практически одинаковые размеры. Электроотрицательность всех платиноидов одинаковая; энергии ионизации атомов триады платины больше, чем триады палладия. Повышенное значение энергии ионизации атома палладия можно связать с его необычной электронной конфигурацией.

Таблица 29.1. Свойства атомов рутения, родия и палладия

Свойство	Ru	Rh	Pd
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$
Металлический радиус атома, пм	134	135	138
Энергия ионизации I_1 , эВ	7,37	7,46	8,33
Электроотрицательность	2,2	2,2	2,2

Таблица 29.2. Свойства атомов осмия, иридия и платины

Свойство	Os	Ir	Pt
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
Металлический радиус атома, пм	135	136	139
Энергия ионизации I_1 , эВ	8,5	9,1	8,9
Электроотрицательность	2,2	2,2	2,2

Все платиновые металлы являются редкими. Из-за низкой химической активности простых веществ они встречаются в природе преимущественно в свободном виде, хотя заметное количество палладия и платины содержится в виде примесей в некоторых месторождениях медно-никелевых руд.

29.2. Физические и химические свойства простых веществ

В свободном виде все платиноиды представляют собой серебристые металлы. Важнейшие их свойства приведены в табл. 29.3, 29.4.

Платиновые металлы имеют высокую плотность: осмий и иридий принадлежат к числу наиболее тяжелых среди всех известных при атмосферном давлении веществ. Их температуры плавления и энтальпии атомизации убывают при движении по периодам из-за уменьшения вклада d -электронов в химическую связь по мере заполнения d -орбиталей.

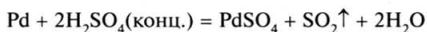
При малом содержании примесей платиновые металлы обладают высокой пластичностью. В то же время сплавы платины и осмия с иридием принадлежат к числу наиболее твердых среди известных металлических материалов.

В химическом отношении платиноиды малоактивны. В ряду напряжений все они стоят после водорода, а платина (наряду с золотом) замыкает этот ряд. Все платиноиды реагируют при нагревании с кислородом, фтором и хлором. С разбавленными кислотами платиновые металлы не взаимодействуют.

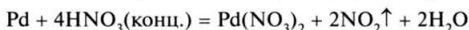
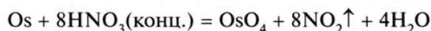
Таблица 29.3. Свойства металлов триады палладия

Свойство	Ru	Rh	Pd
Температура плавления, °С	2 250	1 960	1 552
Температура кипения, °С	4 200	3 760	2 940
Энтальпия атомизации, кДж/моль	640	556	372
Плотность, г/см ³	12,37	12,39	11,99
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$M^{2+} + 2e^- = M$	+0,45	—	+0,92
$M^{3+} + 3e^- = M$	+0,38	+0,76	—
$RuO_4 + 8H^+ + 8e^- = Ru + 4H_2O$	+1,04	—	—

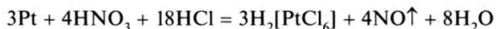
Палладий вступает в реакцию с горячей концентрированной серной кислотой:



Осмий и палладий реагируют с концентрированной азотной кислотой:



Платина медленно растворяется только в горячей «царской водке»:

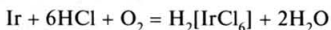


Компактные рутений, родий и иридий не реагируют ни с какими кислотами. Однако с металлами в порошкообразном состоянии реакции возможны.

Таблица 29.4. Свойства металлов триады платины

Свойство	Os	Ir	Pt
Температура плавления, °С	3 045	2 444	1 772
Температура кипения, °С	~5 000	4 380	3 830
Энтальпия атомизации, кДж/моль	791	612	566
Плотность, г/см ³	22,59	22,56	21,45
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$M^{2+} + 2e^- = M$	—	—	+1,18
$M^{3+} + 3e^- = M$	—	+1,16	—
$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- = Os + 4H_2O$	+0,85	—	—

Устойчивость платиноидов к действию окислителей снижается в щелочной среде. Протеканию процессов окисления способствует образование устойчивых галогенидных комплексов в среде концентрированных соляной и плавиковой кислот, например:



Важной особенностью платины и особенно палладия является исключительно высокая способность растворять водород. В случае палладия можно достичь состава, близкого к PdH . При этом кристаллическая структура металла остается неизменной, а водород атомизируется и его атомы располагаются в межатомных пустотах.

29.3. Получение простых веществ

Платиновые металлы находятся в природе преимущественно в самородном состоянии. Все они встречаются совместно, поэтому основную проблему составляет их разделение. Методы его весьма сложны; вплоть до середины XX в. они нередко составляли государственную тайну.

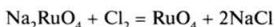
В последнее время все большее значение приобретает выделение платиновых металлов, главным образом палладия и платины, из медно-никелевых руд. В процессе электролитического рафинирования меди и никеля (см. подразд. 28.3) примеси платиноидов концентрируются в шламе, откуда их и извлекают.

29.4. Оксиды и галогениды платиновых металлов

Наиболее устойчивые оксиды платиноидов перечислены ниже:

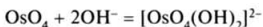
<i>Металл</i>	<i>Оксиды</i>
Ru.....	$\text{RuO}_2, \text{RuO}_4$
Rh.....	$\text{Rh}_2\text{O}_3, \text{RhO}_2$
Pd.....	PdO, PdO_2
Os.....	$\text{OsO}_2, \text{OsO}_4$
Ir.....	$\text{Ir}_2\text{O}_3, \text{IrO}_2$
Pt.....	PtO, PtO_2

Только рутений и осмий образуют тетраоксиды. Для осмия этот оксид намного устойчивее, чем для рутения. Оксид OsO_4 образуется при взаимодействии металла с концентрированной азотной кислотой или с кислородом воздуха. Менее стабильный оксид RuO_4 (разлагается со взрывом при температуре 100°C) получают действием на соединения рутения наиболее сильных окислителей, например хлора в щелочной среде:



Оба тетраоксида OsO_4 и RuO_4 — молекулярные вещества, летучие, с низкими температурами плавления (RuO_4 $25,4^\circ\text{C}$, OsO_4 $40,6^\circ\text{C}$). Молекулярное строение этих соединений, как и оксида FeO_4 , проявляется и в том, что они гораздо лучше растворяются в неполярном тетрагидрометане, чем в воде.

Тетраоксид осмия присоединяет ионы OH^- , т.е. ведет себя как кислота Льюиса:



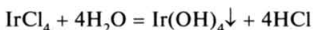
тогда как оксид RuO_4 не проявляет ни кислотных, ни основных свойств.

Оксиды RuO_4 и OsO_4 обладают высокой окислительной способностью. Сильнее она выражена у оксида RuO_4 , при контакте с которым загораются органические вещества. Оба тетраоксида токсичны, имеют резкий запах и раздражают органы дыхания.

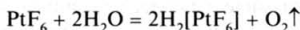
Все платиновые металлы образуют диоксиды. Оксид рутения RuO_2 наиболее устойчивый; оксид OsO_2 проявляет восстановительные свойства; оксид RhO_2 является окислителем и разлагается при небольшом нагревании. Большинство диоксидов практически не проявляет кислотно-основных свойств.

Из числа монооксидов наиболее устойчивым является PdO . Он образуется при реакции палладия с кислородом. По химическим свойствам оксид PdO является основным и реагирует с кислотами, давая соли Pd^{2+} .

Галогенидов платиновых металлов известно много, но лишь некоторые из них ведут себя как обычные соли. При взаимодействии с водой галогениды, как правило, либо необратимо гидролизуются, например:



либо превращаются в комплексные частицы, например:

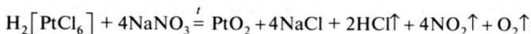
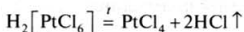


Особую роль среди галогенидов платиноидов играет гексафторид платины PtF_6 , который можно получить реакцией фтора с металлической платиной с последующим быстрым охлаждением продуктов. Это вещество имеет молекулярное строение ($t_{\text{кип}} = 69^\circ\text{C}$) и является окислителем, превосходящим по силе молекулярный фтор. С его помощью впервые удалось получить соединения благородных газов. Аналогичные свойства проявляют гексафториды рутения, родия, осмия и иридия.

29.5. Координационные соединения металлов платиновой группы

Платиновые металлы образуют большое число устойчивых координационных соединений с различными лигандами: галогенид-, гидроксид- и цианид-ионами, аммиаком и др. Например, для всех платиноидов известны анионные хлоридные комплексы: плоскоквадратные $[\text{MCl}_4]^{2-}$ для палладия(II) и платины(II) и октаэдрические $[\text{MCl}_6]^{n-}$ для всех остальных. Кислоты и соли, содержащие такие анионы, можно получить сравнительно легко. Поэтому очень часто именно хлоридные комплексы используют в качестве исходных веществ для синтеза других координационных соединений платиновых металлов, а также их оксидов, гидроксидов и галогенидов.

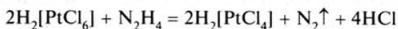
Например, при упаривании реакционной смеси, полученной в результате растворения платины в «царской водке», выделяются кристаллы хлороплатиновой кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Ее нагреванием получают тетрахлорид платины, а сплавлением с нитратом натрия — диоксид PtO_2 :



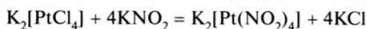
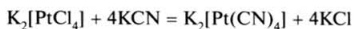
Взаимодействие кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с концентрированными растворами щелочей приводит к образованию гидроксокомплексов платины(IV):



Платинохлористоводородная кислота восстанавливается (например, гидразином) до хлоридного комплекса платины(II):



в котором хлорид-ионы можно заместить на другие лиганды:



Почти все комплексы платиноидов являются кинетически инертными, поэтому при замещении в них одних лигандов на другие получают не те соединения, которые термодинамически более устойчивы, а те, которые образуются быстрее. Например, если ионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и аммиак реагируют в соотношении 1 : 2, то образуется *цис*-изомер комплексной молекулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а не более устойчивый, т.е. обладающий меньшей энергией Гиббса, *транс*-изомер этого комплекса. Практическое значение этой реакции состоит в том, что *цис*-комплекс применяют в химиотерапии некоторых онкологических заболеваний, тогда как молекулы *транс*-строения противоопухолевой активностью не обладают.

На примере комплексных соединений платины можно наблюдать влияние комплексообразования на свойства координированных молекул. Так, в комплексах платины с аммиаком последний проявляет кислотные свойства, совершенно нехарактерные для него в свободном виде.

29.6. Применение и биологическая роль

Применение. Платиновые металлы, несмотря на высокую стоимость, обусловленную их редкостью и трудностью получения, находят широкое применение. Химическая инертность делает их удобными материалами для изготовления приборов, работающих в агрессивных средах, например сосудов для выработки стеклонитей. Благодаря красивому внешнему виду и коррозионной стойкости платину, палладий и в меньшей степени другие металлы этого семейства применяют для изготовления ювелирных украшений. Из платины и ее сплавов с родием изготавливают термпары для точного измерения высоких температур.

Платиноиды являются высокоэффективными катализаторами многих важных химических реакций. Так, осмий — наиболее эффективный среди из-

вестных катализатор синтеза аммиака¹. Сплав платины с родием (10 %) избирательно катализирует окисление аммиака до оксида азота(II) (в отсутствие катализатора образуется азот N_2). Платину и палладий используют в производстве катализаторов дожигания продуктов сгорания углеводородов в выхлопных газах автомобильных двигателей.

Высокую растворимость водорода в палладии используют для его выделения и очистки путем избирательной диффузии через палладиевые мембраны. Кроме того, палладий катализирует реакции гидрирования органических соединений. Тетраоксид осмия окисляет органические вещества, превращаясь в черный диоксид. Это используют в органическом синтезе и при изготовлении биологических препаратов для микроскопического исследования.

Биологическая роль. В организме человека и животных платиновые металлы являются примесными. Комплексные соединения палладия и платины показали себя перспективными для лечения онкологических и кардиологических заболеваний, а также для коррекции иммунодефицитного состояния.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как изменяются температуры плавления платиновых металлов при движении по группе сверху вниз? Соответствует ли этой закономерности изменение температур плавления металлов триады железа?
2. Основываясь на данных о стандартных электродных потенциалах, приведенных в табл. 29.3, 29,4, укажите среди платиновых металлов наиболее и наименее химически активный.
3. Почему в присутствии галогеноводородных кислот окисление платиновых металлов протекает легче?
4. Удобным растворителем для платины (и большинства других платиновых металлов) является соляная кислота, насыщенная хлором. Напишите уравнение реакции этой смеси с платиной.
5. Какие частицы образуются в водном растворе соединений состава: а) $K_2[PtCl_6]$; б) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; в) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; г) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$? При равных молярных концентрациях раствор какого из перечисленных соединений проявляет самую высокую и самую низкую электропроводность?
6. Какую среду имеет раствор соли состава $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$?

¹ Из-за дороговизны вместо осмия в промышленности в настоящее время используют менее активный, но более дешевый катализатор — железо.

30.1. Общая характеристика

К элементам 11-й группы¹ Периодической системы относят медь Cu, серебро Ag и золото Au. В основном состоянии атомы этих элементов имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^1$. Легче всего удаляются внешние ns -электроны, поэтому все элементы 11-й группы могут проявлять степень окисления +1. Для серебра она наиболее устойчива; для золота более характерна степень окисления +3, для меди +2.

Размер атома увеличивается при переходе от меди к серебру (табл. 30.1), а затем практически не изменяется вследствие лантаноидного сжатия. Электроотрицательность в группе возрастает, причем золото является самым электроотрицательным элементом среди всех переходных металлов. По этой характеристике золото сопоставимо с такими неметаллами, как сера (2,6) и иод (2,7), вследствие чего в некоторых соединениях, например CsAu, атомы Au проявляют отрицательную степень окисления –1.

Таблица 30.1. Свойства атомов элементов 11-й группы

Свойство	Cu	Ag	Au
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Металлический радиус атома, пм	128	144	144
Радиус иона M^+ , пм	77	115	137
Энергия ионизации I_1 , эВ	7,7	7,6	9,2
Электроотрицательность	1,9	1,9	2,5

Медь — элемент средней распространенности; серебро и золото мало распространены.

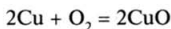
Все эти металлы встречаются в природе в самородном состоянии, т. е. в виде простых веществ. Медь и серебро образуют также большое число минералов, таких как халькопирит $CuFeS_2$, ковеллин CuS , халькозин Cu_2S , малахит $(CuOH)_2CO_3$, аргентит Ag_2S и прустит Ag_3AsS_3 . Среди немногочисленных минералов золота более всего известны теллуриды, например калаверит $AuTe_2$.

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа I группы (IB подгруппа).

30.2. Физические и химические свойства простых веществ

Медь, серебро и золото обладают всеми характерными для металлов физическими свойствами — они мягкие, ковкие, хорошо проводят тепло и электричество. Температуры плавления и кипения, а также энтальпии атомизации у них ниже (табл. 30.2), чем у большинства других переходных металлов. Это обусловлено ослаблением межатомных взаимодействий, так как заполненные *nd*-орбитали почти не участвуют в образовании химических связей. Медь имеет красноватую окраску, серебро — белую, золото — желтую.

Химическая активность металлов 11-й группы невысока и значительно ослабевает от меди к золоту. С кислородом реагирует только медь. При нагревании меди на воздухе до температуры красного каления (около 700 °C) образуется оксид CuO:



Окисление при более высокой температуре (> 1 000 °C) дает Cu₂O.

С влажным атмосферным воздухом медные изделия взаимодействуют уже при обычной температуре, покрываясь так называемой *патиной* — зеленой пленкой основного карбоната:



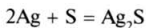
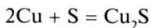
Эта пленка хорошо видна на крышах старинных зданий и на бронзовых статуях.

Все металлы 11-й группы вступают в реакции с галогенами. Фтор, хлор и бром с медью и золотом дают производные в наиболее устойчивых для них степенях окисления, т.е. дигалогениды меди CuΓ₂ и тригалогениды золота AuΓ₃, а йод — моногалогениды CuI и AuI. Для серебра характерно образование соединений AgΓ (Γ = Cl, Br, I).

Таблица 30.2. Свойства металлов 11-й группы

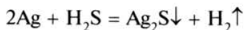
Свойство	Cu	Ag	Au
Температура плавления, °C	1 083	961	1 064
Температура кипения, °C	2 570	2 160	2 808
Энтальпия атомизации, кДж/моль	336	285	369
Плотность, г/см ³	8,96	10,50	19,3
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В:			
$\text{M}^+ + e^- = \text{M}$	+0,52	+0,80	+1,69
$\text{M}^{2+} + 2e^- = \text{M}$	+0,34	—	—
$\text{M}^{3+} + 3e^- = \text{M}$	—	—	+1,50

Медь и серебро реагируют также с серой:

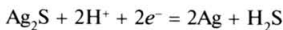


Золото непосредственно с серой не соединяется. С водородом, азотом и фосфором металлы 11-й группы не взаимодействуют.

В ряду стандартных электродных потенциалов медь, серебро и золото находятся после водорода (см. табл. 30.2) и не должны вытеснять его из кислот. Однако в некоторых случаях такие реакции происходят. Например, серебро взаимодействует с очень слабой сероводородной кислотой:



так как вследствие крайне низкой растворимости сульфида Ag_2S стандартный электродный потенциал процесса



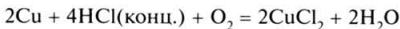
оказывается меньше нуля:

$$E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}, \text{H}^+ / \text{Ag}, \text{H}_2\text{S}} = E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+} = +0,80 + 0,059 \lg \sqrt{\frac{\text{ПП}(\text{Ag}_2\text{S})}{K_1(\text{H}_2\text{S})K_2(\text{H}_2\text{S})}} = -0,04 \text{ В.}$$

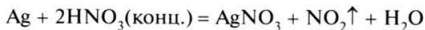
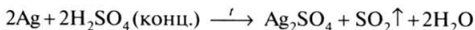
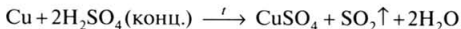
Благодаря образованию устойчивых галогенидных комплексов медь вытесняет водород из концентрированных соляной, бромоводородной и иодоводородной кислот:



Растворение меди в концентрированной соляной кислоте ускоряется в присутствии дополнительного окислителя, например кислорода:



Медь и серебро взаимодействуют с горячей концентрированной серной кислотой, а также с разбавленной и концентрированной азотной кислотой:

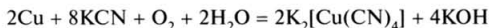


Золото реагирует только с «царской водкой»:



В этой реакции азотная кислота является окислителем, а соляная кислота — поставщиком хлорид-ионов, которые связывают окисленное золото в прочный комплексный анион $[\text{AuCl}_4]^-$.

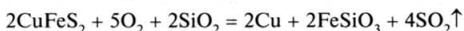
Наконец, все металлы 11-й группы под действием цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода воздуха переходят в раствор в виде комплексных ионов. При этом медь окисляется до состояния +2, серебро и золото — до +1:



С щелочами металлы 11-й группы не реагируют.

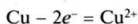
30.3. Получение простых веществ

Большую часть добываемой меди в настоящее время выплавляют из ее сульфидных руд. Этот процесс является сложным и многостадийным¹. Суммарно его можно описать уравнением

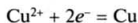


из которого ясно, что роль восстановителя играет сера, присутствующая в исходной руде в степени окисления –2. Получаемая черновая медь содержит много примесей, поэтому ее очищают электролитическим способом.

Электролизер заполняют раствором сульфата меди(II) CuSO_4 и помещают в него анод, изготовленный из черновой меди. Постепенно анод растворяется:



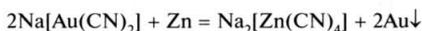
и на катоде выделяется уже чистая медь:



Примеси либо остаются в растворе, либо выпадают в виде осадка на дно электролизера. Этот осадок (шлам) содержит значительное количество ценных веществ (серебра, золота, селена, теллура и др.) и используется для их получения.

Серебро обычно извлекают из полиметаллических свинцово-цинковых и медных руд, т. е. в качестве побочного продукта в производстве свинца, цинка и меди. Чаще всего при этом используют гидрометаллургические методы².

Золото извлекают из золотоносных пород преимущественно цианидным способом — породу обрабатывают раствором цианида натрия NaCN в присутствии кислорода воздуха. Образующийся цианидный комплекс золота(I) восстанавливают цинком:



Большое количество золота и серебра получают также при утилизации выработавших свой срок электронных приборов и электрооборудования.

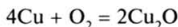
¹ Технологии извлечения металлов из руд, основанные на их восстановлении при действии высоких температур, называют *пирометаллургией*.

² *Гидрометаллургические методы* получения металлов основаны на переводе этих металлов в раствор с последующим их восстановлением из раствора.

30.4. Оксиды и гидроксиды металлов 11-й группы

Как и все переходные металлы, медь, серебро и золото образуют большое число бинарных соединений с кислородом. Свойства наиболее устойчивых и распространенных оксидов приведены в табл. 30.3.

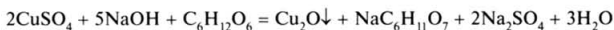
Оксид меди(I) Cu_2O можно получить прямым взаимодействием простых веществ при недостатке кислорода:



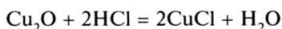
или термическим разложением оксида меди(II):



Реакцию образования оксида Cu_2O при восстановлении солей меди(II) глюкозой в щелочной среде используют в аналитических целях для определения углеводов:



С водой оксид Cu_2O практически не реагирует. Взаимодействуя с соляной кислотой, он проявляет основные свойства:



В избытке соляной кислоты реакция идет дальше и образуется хлоридный комплекс меди(I):



Таблица 30.3. Свойства оксидов металлов 11-й группы

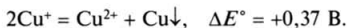
Оксид	Цвет	Температура плавления, °C	Температура разложения, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
Cu_2O	От желтого до красного*	1 230	1 800	-173	-151
Ag_2O	Темно-коричневый	815**	300	-31	-11
CuO	Черный	1 335**	800	-162	-129
Ag_2O_2	Темно-серый	—***	100	-25	—
Au_2O_3	Темно-коричневый	—***	160	-13	+79

*В зависимости от размера частиц.

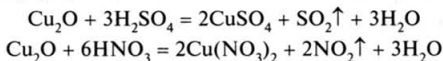
**Для предотвращения разложения плавление нужно проводить под давлением в атмосфере кислорода.

*** Разлагается до плавления.

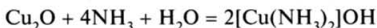
При попытках растворения оксида Cu_2O в других разбавленных кислотах происходит диспропорционирование:



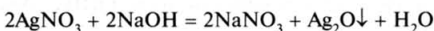
Концентрированные азотная и серная кислоты окисляют оксид Cu_2O до соединений меди(II):



При действии на оксид Cu_2O концентрированного раствора аммиака образуется аммиачный комплекс меди(I):



Оксид серебра(I) Ag_2O получают в виде осадка при добавлении щелочи к растворимым солям серебра(I):

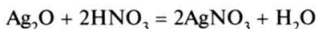


Гидроксид серебра(I) в этой реакции не образуется, так как он неустойчив.

Оксид Ag_2O менее устойчив, чем Cu_2O , и при нагревании легко распадается на простые вещества. Водная суспензия Ag_2O имеет щелочную реакцию, в результате протекания процесса



При взаимодействии оксида Ag_2O с кислотами образуются соли серебра(I), например:



В концентрированных растворах щелочей оксид серебра(I) ограниченно растворяется с образованием гидроксокомплекса $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$:



Поэтому оксид Ag_2O следует считать амфотерным с сильным преобладанием основных свойств.

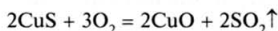
Оксид серебра(I), как и оксид меди(I), реагирует с раствором аммиака, образуя аммиачный комплекс:



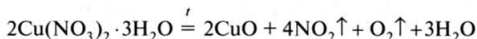
Пероксид водорода восстанавливает оксид Ag_2O до металлического серебра:



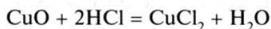
Оксид меди(II) CuO получают различными способами, например непосредственным взаимодействием простых веществ при нагревании или обжигом сульфида меди(II):



Лабораторным методом синтеза оксида CuO является термическое разложение кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Оксид меди(II) амфотерен. Основные свойства его выражены сильнее, поэтому он легко растворяется в разбавленных кислотах:

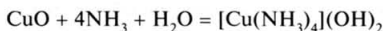


Слабые кислотные свойства оксида CuO можно наблюдать только в реакциях с расплавами щелочей:

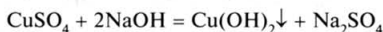


Образующееся соединение состава K_2CuO_2 называют купратом(II) калия.

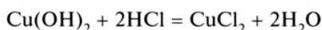
Водный раствор аммиака растворяет оксид меди(II) с образованием аммиачного комплекса:



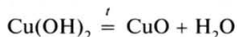
Уголь, водород и оксид углерода(II) при нагревании восстанавливают оксид CuO до металлической меди. С водой оксид CuO не реагирует, поэтому соответствующий ему малорастворимый гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета получают действием разбавленных растворов щелочей на соли меди(II):



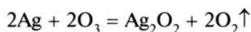
Так же как и оксид, гидроксид меди(II) амфотерен с преобладанием основных свойств:



Термически гидроксид меди(II) неустойчив и разлагается с образованием оксида CuO даже в кипящей воде:



Оксид серебра Ag_2O_2 содержит атомы серебра в степенях окисления +1 и +3: $\text{Ag}^{\text{+1}}\text{Ag}^{\text{+3}}\text{O}_2$. Его можно получить окислением металлического серебра озоном:

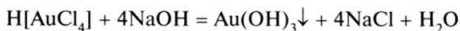


Будучи очень сильным окислителем оксид Ag_2O_2 растворяется в разбавленных кислотах с выделением кислорода, при этом серебро(III) восстанавливается до серебра(I):

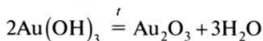


Оксид золота(III) Au_2O_3 нельзя получить взаимодействием простых веществ, его синтезируют косвенным путем. Сначала получают хлоридный ком-

плекс золота(III), затем щелочью осаждают из него желто-коричневый гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$, называемый также «золотой кислотой»:



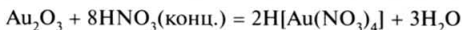
и, наконец, обезвреживают гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ осторожным нагреванием:



Оксид и гидроксид золота(III) ограниченно растворяются в концентрированных растворах щелочей с образованием желтых тетрагидроксоауратов(III):



При взаимодействии оксида и гидроксида золота(III) с концентрированными сильными кислотами получают комплексные соединения, например:



30.5. Соли и другие соединения металлов 11-й группы

Для меди в степени окисления +1 устойчивы только малорастворимые соединения: галогениды CuCl , CuBr , CuI , сульфид Cu_2S , цианид CuCN , сульфит Cu_2SO_3 и некоторые другие.

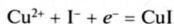
В степени окисления +2 медь образует большое число различных солей. Хорошо растворимыми из них являются сульфат, нитрат, хлорид, бромид и ацетат меди(II). В растворах ионы Cu^{2+} образуют прочные аквакомплексы, поэтому соли меди обычно кристаллизуются в виде кристаллогидратов, таких как $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Последний кристаллогидрат известен под названием «медный купорос». Примерами малорастворимых соединений меди(II) являются сульфид CuS , фосфат $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ и карбонат CuCO_3 .

Соли меди(II) с анионами, обладающими восстановительными свойствами, неустойчивы и превращаются в малорастворимые соединения меди(I):



Аналогичная реакция протекает и при попытке получения сульфита меди(II), вместо него осаждается Cu_2SO_3 .

Образование малорастворимых веществ значительно увеличивает электродный потенциал восстановления меди(II) до меди(I). Например, для процесса



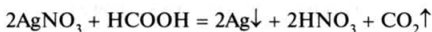
значение $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^- / \text{CuI}}^\circ$, вычисленное по уравнению Нернста

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{I}^- / \text{CuI}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+}^\circ + 0,059 \lg \frac{1}{C_{\text{Cu}^+}} = +0,15 + 0,059 \lg \frac{1}{\text{ПП}(\text{CuI})} = +0,86 \text{ В,}$$

больше потенциала полуреакции I_2/I^- , поэтому ионы Cu^{2+} могут окислять иодид-ионы.

Для серебра известно много солей, содержащих катионы Ag^+ . Хорошо растворимыми из них являются только нитрат, фторид, перхлорат и хлорат. Гидролиз в их растворах не протекает, из чего следует, что неустойчивый гидроксид AgOH является довольно сильным основанием. Белый хлорид серебра, светло-желтый бромид серебра и желтый иодид серебра малорастворимы в воде, причем растворимость в ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ уменьшается. Под действием света галогениды серебра распадаются на простые вещества. Этот процесс используют в галогенсеребряной фотографии.

В водных растворах ионы серебра Ag^+ проявляют окислительные свойства ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0,80 \text{ В}$) и реагируют с различными восстановителями, например с муравьиной кислотой:



Соединения золота(I) еще менее устойчивы, чем меди(I). Относительно стабильны только практически нерастворимые вещества — цианид золота(I) AuCN и сульфид золота(I) Au_2S .

Галогениды золота(III), такие как AuCl_3 и AuBr_3 , при растворении в воде практически не подвергаются электролитической диссоциации, т. е. не образуют гидратированных ионов¹ Au^{3+} . Вместо этого их молекулы присоединяют молекулы воды с образованием комплексных частиц $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$. Как отмечалось в подразд. 11.8, вхождение молекулы воды в состав комплекса облегчает в ней разрыв связей $\text{O}-\text{H}$. Поэтому среда растворов AuCl_3 и AuBr_3 сильноокислая:



30.6. Координационные соединения металлов 11-й группы

Все металлы 11-й группы в степени окисления +1 образуют в растворах устойчивые комплексы с координационным числом 2, например $[\text{CuI}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Все они бесцветные, так как у ионов-комплексобразователей полностью заняты валентные d -подуровни (см. подразд. 11.7).

Сравнение констант устойчивости (табл. 30.4) показывает, что комплексообразующие свойства золота(I) намного сильнее, чем меди(I) и серебра(I)².

Растворы комплексов Cu(I) при контакте с воздухом окисляются до комплексов Cu(II) , например:



При этом исходные бесцветные растворы окрашиваются в синий цвет.

¹ Это объясняет, почему электродные потенциалы с участием ионов Au^{3+} не могут быть экспериментально измерены. Их рассчитывают по косвенным данным.

² При большом избытке лиганда могут образовываться комплексные ионы и с более высокими координационными числами, например $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ и $[\text{AgI}_3]^{2-}$.

Таблица 30.4. Константы устойчивости комплексов металлов 11-й группы в степени окисления +1

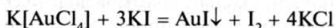
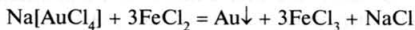
Комплекс	Cu	Ag	Au
$[\text{MCl}_2]^-$	$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{11}$
$[\text{MBr}_2]^-$	$8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{12}$
$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{27}$
$[\text{M}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{24}$	$7 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{38}$
$[\text{M}(\text{SCN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{23}$

Медь в степени окисления +2 образует многочисленные комплексные соединения с различными лигандами, донорными атомами которых являются кислород, азот и углерод:

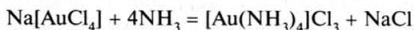
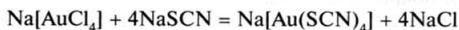
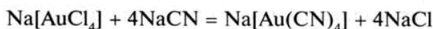
Комплекс	Константа устойчивости β
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^5$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{27}$

Для меди(II) типично координационное число 4 и плоскоквадратное строение комплексной частицы. Наиболее устойчивым является цианидный комплекс, а в растворах, содержащих большой избыток хлорид- и бромид-ионов, можно получить менее устойчивые галогенидные комплексы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

Золото в степени окисления +3, как и медь(II), образует плоскоквадратные комплексы. Примером может служить золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, которую можно выделить в виде светло-желтых кристаллов, а также ее соли — тетрахлороаураты. И кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, и ее соли — довольно сильные окислители ($E^\circ_{[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}} = +1,0 \text{ В}$) и восстанавливаются либо до металла, либо до соединений $\text{Au}(\text{I})$:



Взаимодействием растворов тетрахлороауратов с цианидами и тиоцианатами, а также с концентрированным аммиаком получают соответственно цианидные, тиоцианатные и аммиачные комплексы золота(III):



Константы устойчивости этих комплексов гораздо больше, чем константа устойчивости тетрахлораурата $[\text{AuCl}_4]^-$:

Комплекс	Общая константа устойчивости β
$[\text{AuCl}_4]^-$	$2 \cdot 10^{21}$
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$1 \cdot 10^{30}$
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	$1 \cdot 10^{42}$
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	$1 \cdot 10^{56}$

Чем выше константа устойчивости, тем более слабыми окислительными свойствами обладает соответствующий комплекс.

30.7. Применение и биологическая роль

Применение. Медь — широко применяемый металл (на третьем месте после железа и алюминия). Она входит в состав различных сплавов, которые обладают более высокими механическими характеристиками, чем чистая медь, и поэтому используются в качестве конструкционных материалов. Из чистой меди делают электрические провода.

Латуни — сплавы меди с цинком, содержащие до 50 % цинка. В богатой цинком латуни образуются твердые кристаллы интерметаллида CuZn ; такая латунь имеет в 1,5 раза более высокую прочность на разрыв, чем чистая медь. **Бронзы** — сплавы на основе меди, содержащие добавки олова (оловянная бронза), алюминия (алюминиевая бронза) или бериллия (бериллиевая бронза). Оловянная бронза — древнейший в истории человечества металлический сплав. В настоящее время особенно широко используют алюминиевые бронзы (содержат до 11 % алюминия), которые гораздо дешевле оловянных. Бронзы значительно превосходят по твердости медь и обладают лучшими литейными свойствами.

Из *мельхиора* — сплава меди с никелем — делают монеты и столовые приборы.

В электротехнике используют *константан* — сплав меди с 40 % никеля и 1,5 % марганца. Электрическое сопротивление этого материала не зависит от температуры, т.е. является постоянной величиной (константой); отсюда и название сплава.

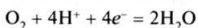
Серебро и золото входят в состав сплавов для ювелирных изделий, орден и медалей. Концентрацию золота в сплаве указывают в виде так называемой *пробы*, обозначающей, сколько граммов золота содержится в 1 кг сплава. Например, в ювелирном золоте пробы 583 содержится 58,3 % золота, остальное — это серебро и медь.

Значительное количество серебра пока еще расходуется на производство фотоматериалов, хотя галогенсеребряная фотография быстро вытесняется цифровой. Серебро входит в состав материалов, используемых для пайки проводов (припоев); его используют в серебряно-цинковых аккумуляторах (см. подразд. 7.8); им покрывают зеркала.

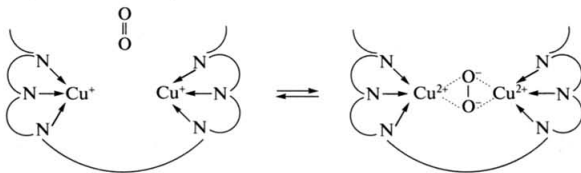
Золото применяют в электронной промышленности для золочения контактов с целью предохранения их от коррозии. Радиоактивный изотоп ^{198}Au используют в лучевой терапии онкологических заболеваний.

Биологическая роль. Медь — один из металлов жизни. В теле человека медь содержится, главным образом, в тканях печени и головного мозга, а также в крови. Потребность в меди составляет около 3 мг в сутки, что полностью обеспечивается питанием. Как избыток, так и недостаток меди приводит к серьезным нарушениям обмена веществ. В организмах медь входит в состав различных транспортных белков и ферментов, которых на сегодняшний день известно более 20.

Например, в плазме крови млекопитающих находится белок церулоплазмин, который осуществляет транспорт ионов меди к различным органам и, кроме того, катализирует окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . В митохондриях клеток содержится медьсодержащий фермент цитохромоксидаза. С его участием происходит процесс восстановления кислорода:



Функцию переноса кислорода у моллюсков и членистоногих выполняет белок гемоцианин. Его молекула содержит два близко расположенных катиона меди(I), каждый из которых координирован тремя атомами азота белковой молекулы. Процесс обратимого присоединения молекулы O_2 к гемоцианину можно представить следующей схемой:



Молекула кислорода взаимодействует с атомами меди, переводя их в степень окисления +2 и превращаясь сама в лиганд O_2^{2-} . В обратном процессе молекула O_2 отщепляется от гемоцианина, который восстанавливает свою первоначальную структуру. Поэтому бедная кислородом кровь моллюсков бесцветная, а кровь, насыщенная кислородом, имеет характерную для большинства комплексов меди(II) синюю окраску.

Серебро и золото в организме человека являются примесными элементами. В больших количествах они токсичны, так как из-за высокой комплексобразующей способности прочно соединяются с некоторыми белками, разрушая их структуру. Именно токсическим действием серебра на микроорганизмы объясняется обеззараживание воды, находящейся в серебряной посуде. Бактерицидное действие ионов серебра достигается уже при их концентрации 10^{-8} моль/л. При этом оно сильнее, чем у такого широко применяемого дезинфицирующего средства, как хлор. Соединения золота тоже обладают бактерицидными свойствами.

В медицине используют препарат протаргол — продукт взаимодействия нитрата серебра с желатином или альбумином. Образующиеся в результате этой реакции частицы коллоидного серебра, стабилизированные белком, оказывают антисептическое действие.

Применение нитрата серебра (ляписа) для выведения бородавок основано на окисляющем действии ионов Ag^+ .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие степени окисления характерны для металлов 11-й группы?
2. Какие степени окисления наиболее устойчивы: а) для меди; б) серебра; в) золота?
3. Назовите продукты взаимодействия металлов 11-й группы: а) с кислородом; б) галогенами; в) серой.
4. С какими кислотами реагируют металлы 11-й группы?
5. Укажите продукты взаимодействия металлов 11-й группы с водными растворами цианидов в присутствии кислорода.
6. Укажите продукты взаимодействия золота с царской водкой.
7. Напишите формулы наиболее устойчивых оксидов: а) меди; б) серебра; в) золота. Какие кислотно-основные свойства они проявляют?
8. Напишите формулы наиболее устойчивых гидроксидов: а) меди; б) серебра; в) золота. Какие кислотно-основные свойства они проявляют?
9. Какие координационные числа характерны для металлов 11-й группы в комплексных соединениях?
10. Назовите металл 11-й группы, обладающий наиболее сильными комплексообразующими свойствами.

31.1. Общая характеристика

К элементам 12-й группы¹ Периодической системы относят цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Важнейшие характеристики атомов этих элементов представлены в табл. 31.1. Все атомы имеют полностью занятые электронами $(n-1)d$ - и ns -подуровни. Энергии атомных d -орбиталей намного меньше, чем s -орбиталей; например, в атоме цинка соответствующие энергии равны $-21,34$ и $-7,97$ эВ. Поэтому d -электроны связаны с ядрами намного прочнее, чем s -электроны. Таким образом, для всех элементов 12-й группы характерна степень окисления +2. Ртуть в составе солей, содержащих катионы Hg_2^{2+} , может проявлять степень окисления +1.

Таблица 31.1. Свойства атомов элементов 12-й группы

Свойство	Zn	Cd	Hg
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Металлический радиус атома, пм	139	156	160
Радиус иона M^{2+} , пм	74	95	102
Энергия ионизации I_1 , эВ	9,39	8,99	10,44
Электроотрицательность	1,7	1,7	2,0

Размер атома и иона заметно увеличивается при переходе от цинка к кадмию, а далее — при переходе к ртути мало изменяется. Самую высокую энергию ионизации и самую большую электроотрицательность в 12-й группе имеет ртуть, поэтому она является менее активным металлом, чем цинк и кадмий.

Цинк — элемент средней распространенности, кадмий и ртуть — малораспространенные. В земной коре металлы 12-й группы присутствуют преимущественно в виде сульфидов. Важнейшие минералы цинка — сфалерит и вюрцит, оба представляют собой сульфид цинка ZnS , а также смитсонит $ZnCO_3$. Кадмий обычно сопутствует цинку и лишь изредка образует самостоятельный минерал гринокит CdS . Главным промышленным минералом ртути является киноварь HgS . Несмотря на то что ртуть менее распространена в природе, она стала известна человеку раньше, чем цинк и кадмий, поскольку ее легко получить разложением сульфида или оксида. По этой же причине в скальных породах иногда обнаруживают небольшие включения металлической ртути.

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — побочная подгруппа II группы (IIВ подгруппа).

31.2. Физические и химические свойства простых веществ

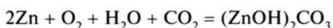
Цинк и кадмий — блестящие серебристо-белые металлы, мягкие и легкоплавкие. Ртуть в обычных условиях жидкая. Низкие температуры плавления и кипения и малые значения энтальпии атомизации (табл. 31.2) отличают металлы 12-й группы от других переходных металлов.

Таблица 31.2. Свойства металлов 12-й группы

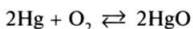
Свойство	Zn	Cd	Hg
Температура плавления, °C	419	321	–39
Температура кипения, °C	907	767	357
Энтальпия атомизации, кДж/моль	131	112	61
Плотность, г/см ³	7,14	8,65	13,53
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $M^{2+} + 2e^- = M$ $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	–0,76 —	–0,40 —	+0,85 +0,80

При комнатной температуре цинк в атмосфере кислорода тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида ZnO.

Особенно быстро окисление цинка происходит в присутствии паров воды и углекислого газа. В таких условиях на его поверхности образуется основной карбонат:



Во влажном воздухе на поверхности кадмия и ртути тоже образуются оксидные пленки, предотвращающие дальнейшее окисление металлов. Реакции с кислородом ускоряются при нагревании. Тонкая цинковая пластинка, внесенная в пламя, сгорает с образованием белого дыма оксида ZnO. Ртуть при нагревании на воздухе до 350 °C постепенно окисляется:



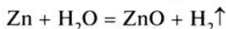
Реакция обратима и ее равновесие смещается в сторону исходных веществ при повышении температуры¹.

Галогены и халькогены (S, Se, Te) реагируют с цинком и кадмием при повышенных температурах, с ртутью — уже в обычных условиях. Например, сульфид HgS образуется при растирании в ступке смеси ртути и серы. С фосфором цинк и кадмий образуют фосфиды различного состава: M_3P_2 , MP_2 , Cd_7P_{10} , CdP_4 и т.д. Ртуть с фосфором не реагирует. Металлы 12-й группы не взаимодействуют с азотом, углеродом и водородом.

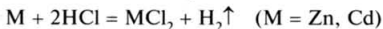
¹ Разложением оксида ртути(II) впервые был получен чистый кислород.

Цинк, кадмий и ртуть образуют сплавы друг с другом и с многими другими металлами. О сплаве цинка и меди — латуни говорилось в гл. 30. Сплавы ртути с различными металлами называют *амальгами*. Амальгамы некоторых активных металлов используют в химических реакциях. Например, амальгама натрия является столь же сильным восстановителем, как и металлический натрий, но реакции с ее участием протекают более спокойно, чем с чистым металлом.

В ряду стандартных электродных потенциалов цинк и кадмий расположены до водорода, ртуть — после водорода. Судя по значению электродного потенциала (см. табл. 31.2), цинк должен вытеснять водород из воды. При обычных условиях протеканию этой реакции препятствует оксидная пленка на поверхности металла, однако расплавленный цинк реагирует с водяным паром:



В таких кислотах, как соляная, разбавленная серная, уксусная, цинк и кадмий растворяются с выделением водорода:



тогда как ртуть в подобные реакции не вступает.

Примечательно, что очень чистый цинк практически не реагирует с соляной кислотой и разбавленной серной кислотой из-за большого перенапряжения выделения водорода на цинковой поверхности (см. подразд. 7.7). Однако технический цинк, содержащий примеси меди, кадмия и других металлов, активно взаимодействует с кислотами.

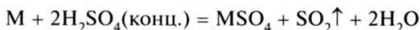
Ртуть растворяется в концентрированной иодоводородной кислоте:



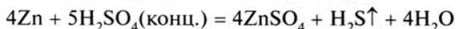
так как образование очень прочного комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ($\beta = 6,3 \cdot 10^{29}$) снижает электродный потенциал процесса:



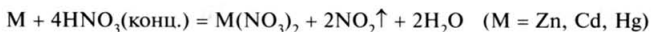
Концентрированная серная кислота при нагревании переводит все металлы 12-й группы в сульфаты; при этом серная кислота обычно восстанавливается до оксида серы(IV):

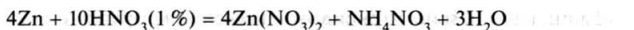


Взятый в избытке цинк, как наиболее активный из металлов 12-й группы, может восстанавливать серную кислоту до серы и даже до сероводорода:

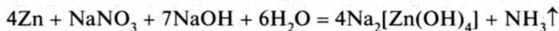


Продукты реакции азотной кислоты с цинком, кадмием и ртутью определяются концентрацией HNO_3 (см. подразд. 18.2.4). Например, при реакции с концентрированной HNO_3 образуется оксид NO_2 , при более низкой концентрации HNO_3 — преимущественно NO , продуктами взаимодействия горячей разбавленной азотной кислоты с цинком являются соли аммония:

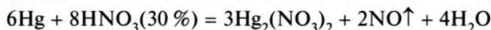




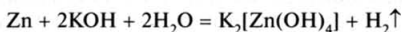
Металлический цинк восстанавливает нитрат-ионы до аммиака даже в щелочной среде:



Взятая в избытке ртуть реагирует при комнатной температуре с азотной кислотой средней концентрации с образованием нитрата ртути(II):

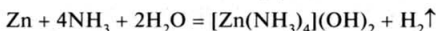


Цинк вступает в реакции с концентрированными растворами щелочей:



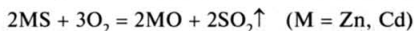
Кадмий и ртуть с щелочами не взаимодействуют.

Из всех металлов 12-й группы только цинк реагирует с раствором аммиака; при этом образуется комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

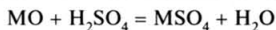


31.3. Получение простых веществ

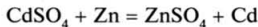
В настоящее время большую часть цинка, а попутно с ним — и кадмия, получают из сульфидных руд. Сульфид цинка, обычно содержащий примесь CdS, обжигают на воздухе:



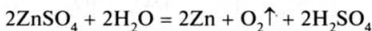
Выделяющийся сернистый газ используют для производства серной кислоты, в которой растворяют полученную смесь ZnO и CdO:



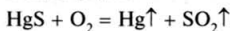
Примесь кадмия из полученного раствора извлекают, добавляя в него цинковый порошок:



В заключение электролизом выделяют чистый цинк:



Ртуть получают при обжиге на воздухе сульфида ртути — киновари. В этой реакции в отличие от обжига ZnS образуются пары свободной ртути, поскольку оксид ртути при повышенных температурах неустойчив; конденсацией этих паров и получают металлическую ртуть:



31.4. Оксиды и гидроксиды металлов 12-й группы

Все металлы 12-й группы образуют оксиды MO, которые при обычных условиях представляют собой кристаллические вещества. Термическая устойчивость оксидов убывает в ряду ZnO — CdO — HgO: оксид цинка устойчив в

Таблица 31.3. Свойства оксидов металлов 12-й группы

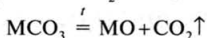
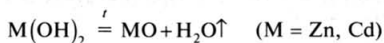
Оксид	Цвет	Температура плавления, °С	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
ZnO	Белый	1975	-351	-321
CdO	Коричневый	> 900*	-259	-229
HgO	От желтого до красного**	> 400*	-91	-59

* Температура разложения.

**В зависимости от размера кристаллов.

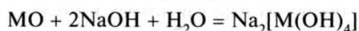
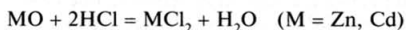
широком диапазоне температуры, оксид ртути распадается на простые вещества уже при умеренном нагревании (табл. 31.3).

Все оксиды элементов 12-й группы можно синтезировать из простых веществ. Оксиды ZnO и CdO получают также термическим разложением соответствующих гидроксидов, карбонатов и нитратов, например:



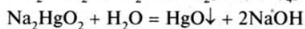
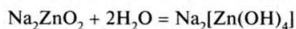
Неустойчивый к нагреванию оксид ртути таким способом получить нельзя.

Оксиды цинка и кадмия амфотерны, растворяются и в кислотах, и в щелочах:



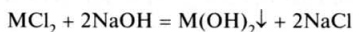
Причем оксид ZnO реагирует даже с разбавленными щелочами, а оксид CdO, кислотные свойства которого выражены слабее, — только с концентрированными. Основной оксид ртути растворяется только в кислотах.

Нагревание оксидов металлов 12-й группы с оксидами щелочных металлов приводит к образованию цинкатов M_2ZnO_2 , кадматов M_2CdO_2 и меркуратов M_2HgO_2 . При растворении в воде цинкаты и кадматы превращаются в гидроксокомплексы, а меркураты полностью гидролизуются, например:

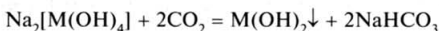


Оксиды металлов 12-й группы при нагревании восстанавливаются углем, водородом и оксидом углерода(II). Легче всего происходит восстановление оксида ртути. С водой оксиды цинка, кадмия и ртути не взаимодействуют.

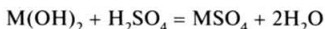
Белые осадки малорастворимых гидроксидов цинка и кадмия получают реакцией растворов солей с щелочами:



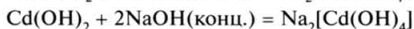
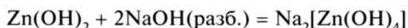
или пропуская углекислый газ через растворы соответствующих гидроксо-комплексов:



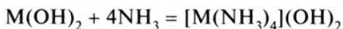
Гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ являются амфотерными. Основные свойства преобладают у них над кислотными, оба гидроксида легко реагируют с кислотами:



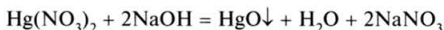
Гидроксид кадмия проявляет более слабые кислотные свойства, чем гидроксид цинка, поэтому $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется в разбавленных щелочах, а $\text{Cd}(\text{OH})_2$, как и оксид CdO , — только в концентрированных:



Оба гидроксида взаимодействуют с водным раствором аммиака:

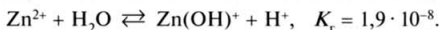


Гидроксид ртути(II) не существует. При попытках его получения образуется оксид ртути(II) и вода:



31.5. Соли и другие соединения металлов 12-й группы

Цинк, кадмий и ртуть в степени окисления +2 образуют галогениды, а также другие соли, например нитраты, сульфаты, перхлораты, ацетаты, сульфиды. Хлорид, бромид, иодид, сульфат и нитрат цинка хорошо растворяются в воде. Растворы этих солей вследствие гидролиза катионов Zn^{2+} имеют слабокислую среду. Например, в 0,1 М растворе хлорида цинка ZnCl_2 степень гидролиза составляет 0,04 %:



Мало растворимы фторид, карбонат, фосфат и сульфид цинка.

Галогениды кадмия в отличие от галогенидов цинка в водной среде диссоциируют не полностью. Так, в 0,1 М растворе CdCl_2 лишь около 8 % ионов кадмия присутствуют в виде аквакомплексов $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, остальные связаны с хлорид-ионами в комплексные частицы $[\text{CdCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и $[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Полностью распадаются на ионы только такие соли кадмия, как нитрат, перхлорат и сульфат.

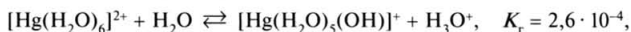
Соли кадмия гидролизуются в растворах слабее солей цинка, так как гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — более сильное основание, чем $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

При кристаллизации солей цинка и кадмия из водных растворов обычно образуются кристаллогидраты: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты при нагревании могут обезвоживаться и даже разлагаться. Например, гидрат сульфата кадмия при температуре 200 °С образует безводный CdSO_4 , а гидрат сульфата цинка при 600 °С превращается в оксо-соль:



Соединения ртути(II) диссоциируют в меньшей степени, чем соединения кадмия. Из числа хорошо растворимых солей ртути(II) только перхлорат полностью распадается в растворах на ионы Hg^{2+} и ClO_4^- . Гидратированные ионы Hg^{2+} подвергаются гидролизу:



поэтому раствор $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ имеет кислую среду. Разбавлением раствора можно сдвинуть равновесие гидролиза вправо, вплоть до образования осадка HgO .

В растворах нитрата ртути(II) вместе с аквакомплексами $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ присутствуют недиссоциированные молекулы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и катионы $\text{Hg}(\text{NO}_3)^+$, а хлорид ртути(II) в 0,5 М растворе диссоциирован лишь на 1 %, тогда как 99 % молекул HgCl_2 на ионы не распадаются.

Примечательно, что галогениды ртути(II) HgCl_2 , HgBr_2 и HgI_2 растворяются в этаноле лучше, чем в воде¹. Такое поведение характерно для молекулярных веществ, но совершенно нетипично для солей.

Белый осадок сульфида цинка ZnS можно получить, пропуская сероводород через раствор соли цинка:

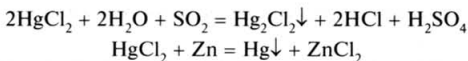


Небольшое значение константы равновесия указывает на то, что эта реакция не проходит до конца, поэтому для полного осаждения ZnS вместо сероводорода используют раствор сульфида аммония (см. подразд. 17.2.4), в котором концентрация ионов S^{2-} гораздо выше, чем в сероводородной воде.

Желтый осадок сульфида кадмия CdS полностью осаждается из растворов солей сероводородом, поскольку он растворим в воде намного хуже, чем сульфид цинка ZnS .

Исключительно мало растворим в воде сульфид ртути(II) ($\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-43}$), поэтому он полностью осаждается сероводородом и не растворяется в соляной кислоте.

При действии восстановителей растворимые соединения ртути(II) переходят в соединения ртути(I) или восстанавливаются до металла:

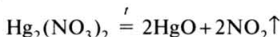


Все соединения ртути(I) содержат катионы Hg_2^{2+} , в которых два атома ртути соединены друг с другом ковалентной связью. Длина этой связи (250 пм) на 70 пм меньше суммы металлических радиусов атомов Hg , что указывает на ее более высокую прочность по сравнению с металлической связью.

¹ Бромид ртути(II) мало растворим в воде, а иодид ртути(II) практически нерастворим.

Катион $[\text{Hg}—\text{Hg}]^{2+}$ является простейшим примером *кластера* — частицы, содержащей связанные друг с другом атомы металла.

Важнейшей растворимой солью ртути(I) является нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В растворах он полностью диссоциирует на ионы Hg_2^{2+} и NO_3^- . Уже при легком нагревании нитрат ртути разлагается:



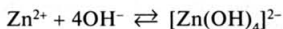
Хлорид, бромид и иодид ртути(I) практически нерастворимы в воде. Под действием света они диспропорционируют на дигалогенид и металлическую ртуть:



Хлорид Hg_2Cl_2 имеет техническое название *каломель*.

31.6. Комплексные соединения металлов 12-й группы

Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} образуют комплексы с молекулами аммиака и гидроксид-ионами. Для цинка наиболее типично тетраэдрическое строение комплексных частиц, тогда как более крупный ион Cd^{2+} может образовывать и тетраэдрические, и октаэдрические комплексы:



Константы устойчивости аммиачного и гидроксидного комплексов цинка больше, чем аналогичных комплексов кадмия, что объясняется меньшим радиусом иона Zn^{2+} и, соответственно, более сильным его взаимодействием с лигандами.

Тетраэдрические галогенидные комплексы $[\text{MX}_4]^{2-}$ образуют все металлы 12-й группы. Константы их устойчивости растут в ряду $\text{Zn}—\text{Cd}—\text{Hg}$ (табл. 31.4).

Комплексы цинка настолько мало устойчивы, что существуют в растворе только при высокой концентрации галогенид-ионов. Как видно из табл. 31.4, наиболее устойчивы комплексы с иодид-ионами. Это отличает цинк, кадмий и ртуть от большинства *3d*-металлов, для которых наиболее стабильны фторидные комплексы. Для всех металлов 12-й группы известны цианидные ком-

Таблица 31.4. Константы устойчивости галогенидных комплексов металлов 12-й группы

Комплекс	Cl^-	Br^-	I^-
$[\text{ZnX}_4]^{2-}$	0,032	0,23	0,32
$[\text{CdX}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
$[\text{HgX}_4]^{2-}$	$1,58 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{21}$	$6,3 \cdot 10^{29}$

плексы состава $[M(CN)_4]^{2-}$. Наиболее прочным из них является комплекс ртути; константа его устойчивости равна $9 \cdot 10^{38}$.

31.7. Применение и биологическая роль

Применение. Большую часть получаемого цинка расходуют на защиту железа от коррозии путем его цинкования. Кроме того, цинк применяют в гальванических элементах различных типов, а также для получения сплавов с медью и никелем.

Защитные кадмиевые покрытия наносят на поверхность железных и стальных изделий. Из кадмия изготавливают регулирующие стержни для ядерных реакторов. Он входит в состав легкоплавких сплавов (припоев). Важной областью применения кадмия является изготовление щелочных аккумуляторов.

Ртутью заполняют термометры и барометры, парами ртути — люминесцентные лампы дневного света (в том числе современные энергосберегающие лампы). Ртутные катоды используют при электролитическом получении хлора и щелочи.

Широкое применение находят ртутные амальгамы, на основе которых создана амальгамная технология получения золота, индия и таллия. Однако высокая токсичность ртути ограничивает ее применение.

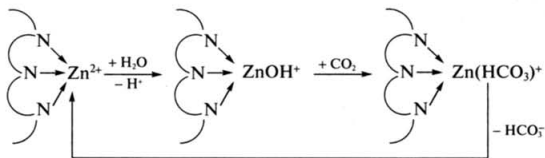
Биологическая роль. Цинк — один из металлов жизни. Его биологическая функция заключается в том, что он входит в состав активных центров более чем 40 ферментов, которые ускоряют реакции, включающие процессы присоединения и отщепления ионов H^+ и OH^- .

Примеры таких реакций — гидролиз белков и сложных эфиров, образование альдегидов, репарация¹ ДНК.

Наиболее известен цинксодержащий фермент карбоангидраза, который катализирует обратимую реакцию превращения углекислого газа в угольную кислоту:



Протекание этой реакции можно описать с помощью следующей схемы:



Фермент карбоангидраза катализирует и обратный процесс разложения угольной кислоты на углекислый газ и воду, протекающий в легких.

¹ Репарация (от англ. *repair* — ремонт, исправление) — это исправление поврежденной молекулы ДНК.

Считается, что существует связь между содержанием цинка в организме и умственными и физическими способностями человека. Недостаток цинка обнаружен в организме у людей, страдающих сердечными и онкологическими заболеваниями, артритом, ревматизмом, циррозом печени.

Кадмий и ртуть — примесные токсичные элементы. Ионы Cd^{2+} и Hg^{2+} взаимодействуют с SH-группами пептидов. Это приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию (т.е. нарушению четвертичной и третичной структуры) белков.

Особенно токсична ртуть — смертельная доза HgCl_2 составляет всего 0,2—0,3 г. Опасны не только растворимые соединения ртути, но и ее пары (предельно допустимая концентрация в воздухе 0,0003 мг/м³), которые легко усваиваются легочной тканью, попадают в кровь и ферментативно окисляются там до соединений ртути(II). При этом нарушается обмен веществ, страдает нервная система человека, а длительное воздействие паров ртути вызывает смерть.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите степени окисления, характерные для цинка, кадмия и ртути. Приведите примеры соединений этих металлов.
2. Какой из элементов 12-й группы наиболее распространен в природе?
3. В каких кислотах растворяются: а) цинк и кадмий; б) ртуть?
4. Какой из металлов 12-й группы растворяется в водных растворах щелочей и в водном растворе аммиака? Назовите продукты реакций.
5. Напишите формулы оксидов металлов 12-й группы. Укажите их кислотно-основные свойства.
6. Какими кислотно-основными свойствами обладают гидроксид цинка и гидроксид кадмия?
7. Почему невозможно получить гидроксид ртути(II)?
8. Почему формулы галогенидов ртути(I) записывают в виде Hg_2X_2 , а не HgX ?
9. Какие координационные числа характерны для металлов 12-й группы?
10. С какими лигандами металлы 12-й группы образуют прочные комплексы? Приведите примеры.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 18-Й ГРУППЫ

32.1. Общая характеристика

Элементы 18-й группы¹ завершают периоды Периодической системы. В 18-ю группу входят гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радиоактивный радон Rn. Из-за низкой способности к образованию химических соединений их называют *инертными*, или *благородными*², *газами*.

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома гелия — $1s^2$, остальных элементов 18-й группы — ns^2np^6 . Атомы инертных газов имеют высокие энергии ионизации и отрицательные значения сродства к электрону (табл. 32.1), поэтому наиболее характерной для них является нулевая степень окисления.

Таблица 32.1. Свойства атомов элементов 18-й группы

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Радиус атома, пм	122	160	192	198	218	220
Энергия ионизации I_1 , эВ	24,59	21,56	15,75	14,00	12,13	10,75
Сродство к электрону, эВ	-0,22	-0,55	-0,37	-0,42	-0,45	—
Электроотрицательность	5,5	4,8	3,2	3,0	2,6	2,1

При движении сверху вниз по 18-й группе связь внешних электронов с ядром ослабевает и элементы приобретают способность образовывать соединения, проявляя положительные степени окисления. Для криптона известно только одно состояние +2, для ксенона гораздо больше: +1, +2, +4, +6, +8. Радон, по-видимому, проявляет те же степени окисления, что и ксенон, но его сильная радиоактивность³ затрудняет выделение и исследование соответствующих соединений.

По распространенности в природе все благородные газы относятся к редким элементам. Главным образом они сосредоточены в атмосфере. Гелий помимо этого встречается в природном и вулканических газах, а также в виде

¹ В короткопериодном варианте Периодической системы это — главная подгруппа VIII группы (VIII A подгруппа).

² Название «благородные газы» дано по аналогии с химически инертными благородными металлами (золотом и платиной).

³ Период полураспада наиболее устойчивого изотопа ^{222}Rn — 3,8 сут.

включений в некоторых минералах, содержащих уран и торий. Радон содержится в воде некоторых минеральных источников.

32.2. Физические и химические свойства простых веществ

В обычных условиях атомы благородных газов не соединяются друг с другом, что отличает их от галогенов, кислорода, азота, водорода. Причины этого были рассмотрены в подразд. 9.4, 9.8.

Благородные газы лишены цвета и запаха. Их растворимость в воде мала, но несколько увеличивается по мере возрастания атомного номера элемента. Так, при температуре 20 °С и давлении 1 атм растворимость гелия составляет $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ксенона — $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температуры плавления и кипения простых веществ, образованных элементами 18-й группы (табл. 32.2), при движении по группе сверху вниз тоже возрастают. Эти закономерности в изменении физических свойств связаны с увеличением числа электронов в атомах и, соответственно, с усилением межатомных ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Особое место по физическим свойствам занимает самый легкий из газов — гелий, в котором взаимодействия между атомами наиболее слабые. Он труднее всего сжимается и при атмосферном давлении не кристаллизуется ни при какой сколь угодно низкой температуре. Твердый гелий можно получить лишь при давлении более 25 атм.

При охлаждении и повышенном давлении из водных растворов благородных газов (кроме гелия) можно получить кристаллогидраты (клатраты) примерного состава $X \cdot 6H_2O$ ($X = Ne, Ar, Kr, Xe$). Аналогичные соединения образует хлор (см. подразд. 16.2).

В электрическом разряде благородные газы светятся, что позволяет использовать их в газоразрядных лампах.

Таблица 32.2. Свойства благородных газов

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °С	—*	–249	–189	–157	–112	–71
Температура кипения, °С	–269	–246	–186	–153	–108	–62
Цвет свечения в электрическом разряде	Желтый	Оранжевый	Красный	Зелено-фиолетовый	Фиолетовый	Белый

* Температура плавления гелия при давлении 37 атм составляет –271 °С.

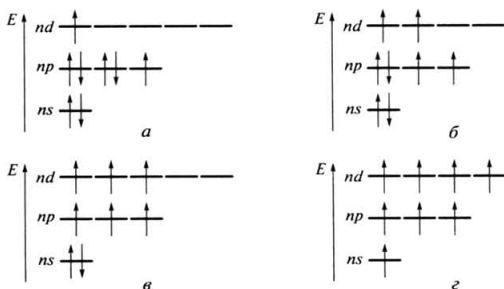


Рис. 32.1. Расположение валентных электронов на атомных орбиталях благородных газов при образовании ими двух (а), четырех (б), шести (в) и восьми (г) химических связей

Криптон, ксенон и радон взаимодействуют с фтором. Криптон образует дифторид KrF_2 , ксенон — дифторид XeF_2 , тетрафторид XeF_4 и гексафторид XeF_6 , радон — смесь фторидов RnF_n ($n \geq 2$).

С позиции метода электронных пар способность благородных газов к образованию химических связей объясняется переносом электронов с заполненных ns - и np -подуровней на вакантные nd -орбитали. В результате этого у атомов появляются неспаренные электроны, за счет которых и образуются ковалентные связи (рис. 32.1).

В рамках метода ЛКАО-МО (см. подразд. 9.7) связи в соединениях благородных газов считаются многоцентровыми. Например, молекулярные орбитали XeF_2 образуются при участии $2p$ -орбиталей двух атомов фтора и одной $5p$ -орбитали атома ксенона. При этом возникают одна связывающая, одна несвязывающая и одна разрыхляющая молекулярные орбитали. Изображенная на рис. 32.2 энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы XeF_2 подобна диаграмме молекулярных орбиталей иона HF_2^- (см. рис. 9.22), а кратность каждой связи $Xe-F$ равна 0,5.

Инертные газы получают разделением воздуха. Кроме того, гелий извлекают из природных газовых смесей, радон — из урановых руд.

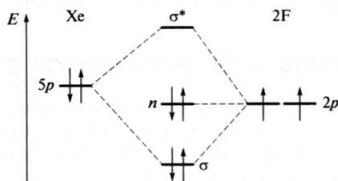
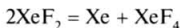


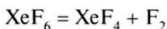
Рис. 32.2. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы XeF_2

32.3. Соединения ксенона

При обычных условиях соединения ксенона с фтором — бесцветные кристаллические вещества, низкоплавкие и летучие. Наиболее устойчивым является тетрафторид ксенона XeF_4 , именно он образуется при диспропорционировании XeF_2 :

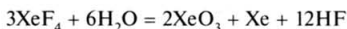


и разложении XeF_6 :



Все фториды ксенона — сильные окислители.

В теплой воде тетрафторид XeF_4 диспропорционирует с образованием оксида XeO_3 :



Оксид такого же состава получают при гидролизе гексафторида ксенона XeF_6 :



Оксид XeO_3 проявляет кислотные свойства. Он реагирует с щелочами с образованием ксенатов — солей несуществующей в свободном состоянии ксеноновой кислоты H_2XeO_4 :



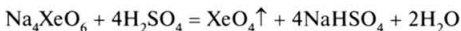
Оксид ксенона(VI) проявляет сильные окислительные свойства, особенно в кислой среде ($E^\circ_{\text{XeO}_3/\text{Xe}} = 1,80 \text{ В}$):



При взаимодействии с избытком горячего раствора щелочи оксид XeO_3 диспропорционирует на ксенон и перксенаты — соли перксеноновой кислоты H_4XeO_6 , содержащей ксенон в степени окисления +8:



Перксеноновая кислота, как и большинство других многоосновных кислот, слабая; ее соли подвергаются сильному гидролизу. Осторожным действием на перксенаты концентрированной серной кислотой можно получить крайне неустойчивый и взрывоопасный оксид ксенона(VIII) XeO_4 :



Кислородные соединения ксенона(VIII) — сильнейшие окислители.

32.4. Применение и биологическая роль

Применение. Самый распространенный из благородных газов — аргон широко используют для создания инертной атмосферы в лабораторных опытах и в технике, например при электросварке. Неон и смесь криптона с ксеноном применяют в качестве наполнителей осветительных ламп и трубок. Радиоактивный газ радон используют в медицине. Для лечения некоторых заболеваний, например ишиаса, больным прописывают радоновые ванны.

Гелий, обладающий значительно меньшей растворимостью в крови, чем азот, входит в состав дыхательных смесей для водолазов, работающих на больших глубинах. Использование таких смесей позволяет избежать декомпрессии или «кессонной болезни» (см. подразд. 5.4).

Фториды ксенона используют в химическом синтезе как фторирующие и окисляющие агенты. На их основе созданы также эффективные поглотители радиоактивных изотопов радона, ксенона, криптона, образующихся при работе ядерных реакторов.

Повышение концентрации радона в воздухе приводит к увеличению радиоактивного фона, что может негативно отражаться на состоянии здоровья людей. Поскольку радон выделяется из горных пород вулканического происхождения (гранита, базальта, диорита), эти материалы не следует использовать при отделке жилых и рабочих помещений, а только для внешней облицовки зданий.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему элементы 18-й группы называют благородными газами?
2. Какой из благородных газов наиболее распространен в природе?
3. Какая степень окисления наиболее характерна для элементов 18-й группы?
4. Какие степени окисления проявляют: а) криптон; б) ксенон? Приведите примеры их соединений.
5. Как изменяются температуры плавления и кипения благородных газов в группе?
6. Назовите продукты взаимодействия с фтором: а) криптона; б) ксенона; в) радона.
7. Назовите оксиды ксенона. Какими кислотно-основными свойствами они обладают?
8. Какие окислительно-восстановительные свойства характерны для кислородных соединений ксенона?

Автокаталитическая реакция 61
 Аквакомплексы 236
 Аккумуляторы 159
 Активная молекула 52
 Активности коэффициент 105
 Активность термодинамическая 43
 Активный центр катализатора 61
 Аллотропия 7
 Альфа-распад 260
 Амальгамы 481
 Аминокислоты 61
 Амфотерность 11
 Анод 155, 158
 Анодное окисление 157
 Антифризы 100
 Атомные орбитали 167

Бета-распад 260
 Биогенные элементы 259
 Благородные (инертные) газы 7
 Бронзы 476
 Буферная емкость 126

Валентные электроны 179
 Вещества
 — аморфные 8
 — атомные 218, 221
 — ионные 223
 — кристаллические 8
 — молекулярные 225
 — простые 7
 — сложные (соединения) 7
 Взаимодействия
 — дисперсионные 226
 — ориентационные 225
 — поляризационные 225
 — электростатические 164
 Внешняя среда 16
 Внутренняя энергия 18
 Водородный электрод 148
 Волновая функция 166

Галогены 7
 Гальванический элемент 146, 147
 — Даниэля 158
 — серебряно-цинковый 159
 Гемоглобин 458
 Гидратация 89
 Гидриды 9
 Гидроксиды 10
 Граничная поверхность орбитали 170 — 173

Диаграмма состояния 80
 — воды 80
 — иода 82
 — серы 309
 Диализ 103
 Диамагнетизм 243
 Дипольный момент 189
 Диффузия 50, 60
 Диэлектрики 9, 222
 Длина связи 188
 Донорно-акцепторный механизм 191

Жизненно необходимые элементы 259

Закон
 — Авогадро 14
 — Генри 96
 — Гесса 22
 — действующих масс 48
 — объединенный газовый 14
 — Периодический Д. И. Менделеева 6
 — постоянства состава 13, 14
 — Рауля 97
 — сохранения массы 13
 — сохранения энергии 18
 — термодинамики, второй 32
 — химической кинетики, основной 48
 Зона (энергетическая) 221
 — валентная 222
 — запрещенная 222
 — проводимости 222

Идеальный газ 14
Изолинии электронной плотности 170
Изотонический коэффициент 103
Изотопы 5
Ингибиторы 62

Калориметр 22
Катализатор 58
Квантовые числа 167, 173, 174
Кислот и оснований теории
— Аррениуса 109
— Бренстеда—Лоури (протолитическая) 110
— Льюиса 112
Коагуляция 131
Коллигативные свойства 97
Комплексоны 241
Комплексообразователь 232
Комплексы
— высокоспиновые 248
— инертные 250
— лабильные 250
— низкоспиновые 248
Компонент системы 17
Константа
— гидролиза 117
— криоскопическая 99
— нестойкости комплекса 238
— образования комплекса 237
— скорости 48
— устойчивости комплекса 237
— эбулиоскопическая 99
Концентрация
— молярная 88
— молярная 88
— равновесная 71
Координационное число 232
Кратность связи 201
Кристаллогидраты 86
Критическая точка 82

Латунь 476
Лиганды 232
— макроциклические 242
— монодентатные 233
— мостиковые 233
— полидентатные 233
— сильного и слабого поля 243, 247
Лимитирующая стадия 50
Линия Цинтля 5

Макросостояние системы 29
Массовая доля 87
Микросостояние системы 30
Массовое число 5
Мерная посуда 88
Металлы
— вещества 9, 218, 222
— платиновые 7
— щелочноземельные 7
— щелочные 7
— элементы 5
Метод Гиллеспи 215
Мицелла 130
Многоцентровые связи 198
Молекулярные орбитали 198
— несвязывающие 210
— π -типа 204
— разрыхляющие (антисвязывающие) 200
— связывающие 199
— σ -типа 201
МО-ЛКАО 199
Мольная доля 88

Нейтрализация 109, 111
Неметаллы 5

Обменный механизм 191
Обратный осмос 102, 103
Одноэлектронное приближение 173
Оксиды 9
Октаэдр 215, 216

Парамагнетизм 206
Параметры
— интенсивные 17
— экстенсивные 17
Парциальное давление 15
Перекристаллизация 95
Перенапряжение 156
Переходное состояние 55
Полиморфизм 8
— примеры 309, 338
Полупроводники 9, 223
Порядок реакции
— общий 48
— по реагенту 48
Постоянная
— Больцмана k 31
— Планка h 165
— универсальная газовая R 14
Правило
— Вант-Гоффа 53

Правило

- фаз 81
- Хунда 175

Примесные элементы 259

Принцип

- наименьшей энергии 174
- неопределенности 165
- Паули 175

Радиоактивные ряды 259, 260

Радиусы атомов

- ковалентные 180, 219
- металлические 219

Радиусы ионов 219, 220

Распределение Больцмана 54

Раствор

- гипертонический 102
 - гипотонический 102
 - идеальный 90
 - насыщенный 85
 - пересыщенный 86
- Растворимость 85

Самопроизвольный процесс 28, 38

Сверхкритическое состояние 82

Система термодинамическая 16

- гетерогенная 17
- гомогенная 17
- закрытая 16
- изолированная 16
- открытая 16

Скорость реакции

- истинная 46
- средняя 46

Смещение равновесия 76

Соли

- кислые 10
- основные 10
- средние 10

Сольватация 89

Соотношение неопределенностей 165

Спин 174, 175

Сродство к электрону 183

Стандартное состояние

- вещества 21
- элемента 21

Стандартные условия 21

Старение осадка 377

Стационарное состояние

- в термодинамике 65
 - в квантовой механике 165
- Степень гидролиза 117

Степень окисления 134

Стехиометрический коэффициент 9

Структурная формула 8

Сублимация 81

Термодинамическая вероятность 31

Тетраэдр 216

Топливный элемент 160, 161

Тройная точка 80

Уравнение

- Аррениуса 53
- Дебая — Хюккеля 105
- кинетическое 48
- Клапейрона — Менделеева 14
- Нернста 151
- термохимическое 20
- Шрёдингера 166

Фаза 17

Фазовое равновесие 79

Фермент 61

Ферромагнетизм 446, 450

Халькогены 308

Хелаты 233

Химическая реакция

- гетерогенная 46
- — скорость 46
- гомогенная 45
- — скорость 45
- параллельная 51
- последовательная 51
- сложная 49
- сопряженная 52
- цепная 51
- элементарная 49

Химический элемент 5

Хлорофилл 366

Хлорсеребряный электрод 147

Царская водка 337

Число

- Авогадро N_A 13
- Фарадея F 144

Электроды сравнения 145

Электролизер 155

- Электролиты 87
 - малорастворимые 127
 - сильные 105
 - слабые 105
- Электрон-вольт 176
- Электронная плотность 166
- Электронные конфигурации атомов 174
- Электроотрицательность 184
- Электрохимическое протектирование 162
- Энергетические диаграммы
 - атомов 147, 176—179
 - молекул 202
- Энергетический профиль реакции 55
- Энергетический уровень 167
 - внешний 174
- Энергетический подуровень 173, 174
- Энергия активации 53
 - кажущаяся 56
- Энергия Гиббса 37
 - образования вещества 37
 - стандартная 37
- Энергия ионизации 182
- Энергия связи 187, 188
- Энтальпия 20
 - образования вещества 21
 - реакции 19
 - стандартная 20
- Энтальпийная диаграмма 26, 27
- Энтропия 31
 - образования вещества 34
 - реакции 34
 - стандартная 33
- Эффективный заряд атома 189

- Батаева Е.В.* Задачи и упражнения по общей химии / Е.В. Батаева, А.А. Буданова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.
- Глинка Н.Л.* Общая химия / Н.Л. Глинка ; под ред. В.А. Попкова, А.В. Бобкова. — М. : Изд-во «Юрайт», 2010.
- Гринвуд Н.* Химия элементов : в 2 т. / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
- Гузей Л.С.* Общая химия / Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов, А.С. Гузей. — М. : Изд-во МГУ, 1999.
- Дикерсон Р.* Основные законы химии : в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт ; пер. с англ. — М. : Мир, 1982.
- Зайцев О.С.* Химия : учебник / О.С. Зайцев. — М. : Издательский центр «Академия», 2008.
- Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. — М. : Издательский центр «Академия», 2004—2007.
- Практикум по общей химии / под ред. С.Ф. Дунаева. — М. : Изд-во МГУ, 2005.
- Степин Б.Д.* Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. — М. : Высш. шк., 1994.
- Хаускрофт К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл ; пер. с англ. — М. : Мир, 2002.
- Чистяков Ю.В.* Основы бионеорганической химии / Ю.В. Чистяков. — М. : Химия, КолосС, 2007.
- Шрайвер Д.* Неорганическая химия : в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. — М. : Мир, 2004.

Предисловие.....	3
РАЗДЕЛ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ	
Глава 1. Основные понятия и законы химии	5
1.1. Атомы и химические элементы.....	5
1.2. Периодический закон и Периодическая система Д. И. Менделеева.....	6
1.3. Химические вещества и химические реакции	7
1.3.1. Простые и сложные вещества.....	7
1.3.2. Химическая реакция.....	9
1.3.3. Классификация веществ	9
1.3.4. Номенклатура простых веществ и химических соединений.....	11
1.4. Количественные соотношения в химии.....	13
Глава 2. Основы химической термодинамики	16
2.1. Основные понятия и определения.....	16
2.2. Тепловые эффекты химических реакций. Энтальпия.....	18
2.3. Энтальпия образования вещества. Стандартное состояние вещества и элемента	20
2.4. Закон Гесса. Расчет энтальпий реакций.....	22
2.5. Энтальпийные диаграммы	26
2.6. Стандартные энтальпии образования ионов в растворах.....	28
2.7. Направление химических реакций. Энтропия.....	28
2.8. Энергия Гиббса	35
2.9. Энтальпийный и энтропийный факторы. Температурная зависимость энергии Гиббса реакции	39
2.10. Термодинамическая активность.....	42
Глава 3. Основы химической кинетики	45
3.1. Скорость химической реакции	45
3.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов	47
3.3. Механизм реакции.....	50
3.4. Зависимость скорости химической реакции от температуры.....	52
3.5. Экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции.....	56
3.6. Катализ	58
Глава 4. Химическое равновесие.....	64
4.1. Состояние химического равновесия.....	64
4.2. Химическое равновесие с точки зрения термодинамики.....	66
4.3. Химическое равновесие с точки зрения кинетики.....	72
4.4. Константа равновесия и направление реакции.....	74
4.5. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	76
4.6. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы	79

Глава 5. Растворы и их свойства	84
5.1. Основные понятия теории растворов.....	84
5.2. Способы выражения концентрации растворов	87
5.3. Образование растворов	89
5.3.1. Термодинамические закономерности.....	89
5.3.2. Образование растворов неэлектролитов.....	91
5.3.3. Образование растворов электролитов.....	92
5.4. Влияние температуры и давления на растворимость веществ.....	94
5.5. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов	97
5.6. Коллигативные свойства растворов электролитов	103
Глава 6. Равновесия в растворах электролитов	105
6.1. Основные понятия и определения.....	105
6.2. Кислоты и основания	109
6.3. Ионное произведение воды	113
6.4. Водородный показатель.....	114
6.5. Гидролиз солей.....	116
6.6. Буферные растворы	123
6.7. Произведение растворимости	126
6.8. Образование коллоидных систем при выделении малорастворимых веществ.....	130
Глава 7. Окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы	133
7.1. Основные понятия и определения.....	133
7.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций в растворах	136
7.3. Электродные потенциалы. Разность электродных потенциалов окислительно-восстановительной реакции.....	142
7.4. Зависимость электродного потенциала от активностей реагентов и продуктов реакции. Уравнение Нернста	151
7.5. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции	152
7.6. Расчет константы равновесия окислительно-восстановительной реакции	154
7.7. Электролиз	155
7.8. Химические источники тока	157
7.9. Коррозия	161
Глава 8. Строение атома	164
8.1. Современные представления о строении атома	164
8.2. Атомные орбитали	167
8.3. Графическое представление атомных орбиталей.....	169
8.4. Многоэлектронные атомы и порядок заполнения их атомных орбиталей.....	173
8.5. Строение многоэлектронных атомов и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	175
8.6. Некоторые свойства атомов	179
Глава 9. Химическая связь	186
9.1. Виды химической связи.....	186
9.2. Причины образования химической связи.....	186
9.3. Перекрывание атомных орбиталей. Связи σ - и π -типа.....	189
9.4. Описание химической связи методом электронных пар.....	190
9.5. Гибридизация атомных орбиталей.....	194
9.6. Делокализация и резонансные структуры.....	197
9.7. Основные положения метода молекулярных орбиталей	198

9.8. Молекулярные орбитали молекул и ионов, образованных элементами первого периода	201
9.9. Молекулярные орбитали двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода.....	204
9.10. Молекулярные орбитали двухатомных гетероядерных молекул	208
9.11. Молекулярные орбитали многоатомных молекул	210
9.12. Окраска химических веществ.....	213
9.13. Метод отталкивания электронных пар (метод Гиллеспи)	215
9.14. Структуры ковалентных, ионных и металлических кристаллов.....	218
9.15. Образование энергетических зон в кристаллах	221
9.15.1. Атомные кристаллы.....	221
9.15.2. Ионные кристаллы	223
Глава 10. Межмолекулярные взаимодействия	225
10.1. Природа межмолекулярных взаимодействий. Силы Ван-дер-Ваальса	225
10.2. Водородная связь	227
10.3. Влияние межмолекулярных взаимодействий на свойства веществ.....	229
Глава 11. Координационные соединения	232
11.1. Основные понятия и определения.....	232
11.2. Изомерия координационных соединений.....	234
11.3. Номенклатура координационных соединений	235
11.4. Образование комплексов в растворах и их устойчивость	236
11.5. Хелатный и макроциклический эффекты	240
11.6. Химическая связь в координационных соединениях	242
11.7. Окраска комплексов	248
11.8. Химические реакции с участием комплексных частиц	250
11.9. Влияние комплексообразования на равновесие растворов — осадок	253
РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	
Глава 12. Химические элементы в природе.....	255
12.1. Распространенность элементов	255
12.2. Радиоактивные элементы и радиоактивные ряды.....	259
Глава 13. Закономерности изменения свойств элементов.....	261
13.1. Классификация химических элементов	261
13.2. Изменение свойств в группах непереходных элементов	262
13.3. Изменение свойств <i>d</i> -элементов	265
13.4. Изменение свойств <i>f</i> -элементов	266
Глава 14. Водород.....	267
14.1. Общая характеристика	267
14.2. Физические и химические свойства простого вещества.....	268
14.3. Получение водорода	270
14.4. Соединения водорода	270
14.5. Кислотно-основные свойства молекулярных гидридов.....	272
14.6. Применение и биологическая роль	273
Глава 15. Кислород.....	276
15.1. Общая характеристика	276
15.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	276
15.3. Получение простых веществ	279

15.4. Соединения кислорода с водородом.....	279
15.5. Оксиды и гидроксиды.....	282
15.6. Пероксиды, супероксиды, озониды.....	285
15.7. Применение и биологическая роль	286
Глава 16. Химия элементов 17-й группы	288
16.1. Общая характеристика	288
16.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	289
16.3. Получение простых веществ	294
16.4. Соединения галогенов с водородом.....	294
16.5. Кислородные соединения галогенов	298
16.5.1. Соединения фтора с кислородом.....	298
16.5.2. Оксиды хлора, брома и иода	298
16.5.3. Оксокислоты хлора, брома и иода и их соли	299
16.6. Применение и биологическая роль	305
Глава 17. Химия элементов 16-й группы	308
17.1. Общая характеристика	308
17.2. Сера.....	309
17.2.1. Физические и химические свойства серы	309
17.2.2. Получение серы	311
17.2.3. Соединения серы с водородом.....	311
17.2.4. Сульфиды и полисульфиды.....	313
17.2.5. Кислородные соединения серы	315
17.3. Селен, теллур, полоний	319
17.3.1. Физические и химические свойства простых веществ.....	319
17.3.2. Соединения селена и теллура с водородом	321
17.3.3. Кислородные соединения селена, теллура и полония.....	323
17.4. Применение и биологическая роль	325
Глава 18. Химия элементов 15-й группы	327
18.1. Общая характеристика	327
18.2. Азот	328
18.2.1. Физические и химические свойства азота	328
18.2.2. Получение азота.....	329
18.2.3. Соединения азота с водородом	329
18.2.4. Кислородные соединения азота.....	332
18.3. Фосфор	338
18.3.1. Физические и химические свойства фосфора	338
18.3.2. Получение фосфора.....	339
18.3.3. Соединения фосфора с водородом.....	339
18.3.4. Кислородные соединения фосфора.....	340
18.4. Мышьяк, сурьма, висмут.....	343
18.4.1. Физические и химические свойства простых веществ.....	343
18.4.2. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с водородом	344
18.4.3. Кислородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута	345
18.4.4. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута, содержащие серу.....	346
18.5. Применение и биологическая роль	347
Глава 19. Химия элементов 1-й группы	350
19.1. Общая характеристика	350
19.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	351
19.3. Получение простых веществ	353

19.4. Соединения щелочных металлов с водородом	354
19.5. Оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды щелочных металлов	354
19.6. Гидроксиды щелочных металлов.....	355
19.7. Соли щелочных металлов	355
19.8. Применение и биологическая роль	356
Глава 20. Химия элементов 2-й группы	358
20.1. Общая характеристика	358
20.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	359
20.3. Получение простых веществ	361
20.4. Соединения металлов 2-й группы с водородом	361
20.5. Оксиды и пероксиды металлов 2-й группы.....	362
20.6. Гидроксиды металлов 2-й группы.....	363
20.7. Соли металлов 2-й группы	363
20.8. Координационные соединения металлов 2-й группы	365
20.9. Применение и биологическая роль	365
Глава 21. Химия элементов 13-й группы	368
21.1. Общая характеристика	368
21.2. Бор	369
21.2.1. Физические и химические свойства бора	369
21.2.2. Соединения бора с водородом.....	370
21.2.3. Кислородные соединения бора.....	371
21.3. Алюминий, галлий, индий и таллий	373
21.3.1. Физические и химические свойства простых веществ.....	373
21.3.2. Получение простых веществ.....	375
21.3.3. Соединения алюминия, галлия, индия и таллия с водородом	375
21.3.4. Кислородные соединения алюминия, галлия, индия и таллия	375
21.3.5. Соли металлов 13-й группы.....	377
21.3.6. Координационные соединения металлов 13-й группы	378
21.4. Применение и биологическая роль	379
Глава 22. Химия элементов 14-й группы	381
22.1. Общая характеристика	381
22.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	382
22.3. Получение простых веществ	387
22.4. Соединения элементов 14-й группы с водородом	387
22.5. Кислородные соединения элементов 14-й группы	388
22.5.1. Оксиды углерода и угольная кислота	388
22.5.2. Оксид кремния и кремниевые кислоты	391
22.5.3. Алумосиликаты	394
22.5.4. Оксид германия и германиевая кислота	394
22.5.5. Оксиды и гидроксиды олова и свинца	395
22.6. Галогениды элементов 14-й группы.....	396
22.7. Азотсодержащие соединения углерода	397
22.8. Координационные соединения элементов 14-й группы	398
22.9. Применение и биологическая роль	398
Глава 23. Химия элементов 3-й группы	400
23.1. Общая характеристика	400
23.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	402
23.3. Оксиды и гидроксиды металлов 3-й группы.....	403
23.4. Соли и координационные соединения металлов 3-й группы	405

23.5. Применение и биологическая роль	405
Глава 24. Химия элементов 4-й группы	407
24.1. Общая характеристика	407
24.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	408
24.3. Получение простых веществ	409
24.4. Оксиды и гидроксиды металлов 4-й группы	410
24.5. Галогениды металлов 4-й группы	411
24.6. Координационные соединения металлов 4-й группы	412
24.7. Применение и биологическая роль	412
Глава 25. Химия элементов 5-й группы	414
25.1. Общая характеристика	414
25.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	415
25.3. Получение простых веществ	416
25.4. Оксиды и гидроксиды металлов 5-й группы	417
25.5. Галогениды и другие соединения металлов 5-й группы	420
25.6. Координационные соединения металлов 5-й группы	421
25.7. Применение и биологическая роль	421
Глава 26. Химия элементов 6-й группы	423
26.1. Общая характеристика	423
26.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	424
26.3. Получение простых веществ	426
26.4. Оксиды и гидроксиды металлов 6-й группы	426
26.5. Соли и другие соединения хрома, молибдена и вольфрама.....	429
26.6. Изополисоединения и гетерополисоединения молибдена и вольфрама	431
26.7. Координационные соединения элементов 6-й группы	432
26.8. Применение и биологическая роль	433
Глава 27. Химия элементов 7-й группы	436
27.1. Общая характеристика	436
27.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	437
27.3. Получение простых веществ	438
27.4. Оксиды и гидроксиды металлов 7-й группы	439
27.5. Соли металлов 7-й группы	442
27.6. Координационные соединения металлов 7-й группы	443
27.7. Применение и биологическая роль	443
Глава 28. Химия элементов 8 — 10-й групп. Триада железа	445
28.1. Общая характеристика	445
28.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	446
28.3. Получение простых веществ	448
28.4. Оксиды и гидроксиды металлов триады железа.....	449
28.5. Соли железа, кобальта и никеля.....	452
28.6. Координационные соединения металлов триады железа.....	454
28.7. Применение и биологическая роль	456
Глава 29. Химия элементов 8 — 10-й групп. Платиновые металлы	459
29.1. Общая характеристика	459
29.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	460
29.3. Получение простых веществ	462

29.4. Оксиды и галогениды платиновых металлов	462
29.5. Координационные соединения металлов платиновой группы	463
29.6. Применение и биологическая роль	464
Глава 30. Химия элементов 11-й группы	466
30.1. Общая характеристика	466
30.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	467
30.3. Получение простых веществ	469
30.4. Оксиды и гидроксиды металлов 11-й группы.....	470
30.5. Соли и другие соединения металлов 11-й группы	473
30.6. Координационные соединения металлов 11-й группы.....	474
30.7. Применение и биологическая роль	476
Глава 31. Химия элементов 12-й группы	479
31.1. Общая характеристика	479
31.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	480
31.3. Получение простых веществ	482
31.4. Оксиды и гидроксиды металлов 12-й группы	482
31.5. Соли и другие соединения металлов 12-й группы	484
31.6. Комплексные соединения металлов 12-й группы	486
31.7. Применение и биологическая роль	487
Глава 32. Химия элементов 18-й группы	489
32.1. Общая характеристика	489
32.2. Физические и химические свойства простых веществ.....	490
32.3. Соединения ксенона.....	492
32.4. Применение и биологическая роль	492
Предметный указатель.....	494
Список литературы.....	498

Учебное издание

**Жмурко Галина Петровна,
Казакова Елена Федоровна,
Кузнецов Виктор Николаевич,
Яценко Александр Васильевич**

Общая химия

Под редакцией С. Ф. Дунаева

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*

Технический редактор *О. Н. Крайнова*

Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева, О. В. Пешкетова*

Корректор *Л. В. Гаврилина*

Изд. № 101108990. Подписано в печать 28.07.2011. Формат 70 × 100/16. Гарнитура «Ньютон». Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 41,6. Тираж 1 500 экз. Заказ № 6324.

ООО «Издательский центр «Академия», www.academia-moscow.ru

125252, Москва, ул. Зорге, д. 15, корп. 1, пом. 266.

Адрес для корреспонденции: 129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1, а/я 48.

Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. AE51. Н 14964 от 21.12.2010.

Отпечатано с электронных носителей издательства.

ОАО «Тверской полиграфический комбинат», 170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.

Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34. Телефон/факс: (4822) 44-42-15.

Home page — www.tverpk.ru Электронная почта (E-mail) — sales@tverpk.ru



Предлагаем вашему вниманию следующие книги:

Е. В. БАТАЕВА, А. А. БУДАНОВА ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Объем 160 с.

В учебном пособии предложены задачи и упражнения различных уровней сложности по основным разделам общей химии. Приведены краткие теоретические сведения: основные законы, определения и формулы, необходимые для решения задач, а также справочные данные о свойствах веществ. Рассмотрены примеры решения типовых задач.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Б. Д. СУММ ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Объем 240 с.

В учебном пособии представлено современное состояние коллоидной химии, ее прикладное значение применительно к новым материалам и технологиям с учетом наиболее крупных научных достижений за последние 20—25 лет. Подробно изложены основы коллоидной химии: поверхностные и капиллярные явления, термодинамика поверхностей раздела фаз, адсорбция поверхностно-активных веществ, мицеллярные системы, электроповерхностные явления, устойчивость и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, ультрадисперсные системы («наносистемы»). Рассмотрены главные процессы коллоидной химии: коагуляция, коалесценция, седиментация, образование коллоидных структур.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Г. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ РАДИАЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Объем 384 с.

В учебнике изложены теоретические положения, необходимые для анализа экологических последствий работы ядерных реакторов атомных электростанций, функционирования ядерного топливного цикла, последствий испытания ядерного оружия и на-

копления радиоактивных отходов. Приведен анализ экологических последствий некоторых радиационных аварий. Даны современные представления о рисках (экологическом и радиационном), о коэффициентах риска и ущербе от различных видов деятельности. Рассмотрены научные основы оценки воздействия поллютантов на биоту, необходимые для решения экологических задач в случае загрязнения биоты радионуклидами.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезен для магистров и аспирантов, обучающихся по специальностям «Экология», «Геоэкология», «Природопользование» естественно-научных факультетов университетов.

Б. А. РЕВИЧ, С. Л. АВАЛИАНИ, Г. И. ТИХОНОВА

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭПИДЕМИОЛОГИЯ

Объем 384 с.

В учебнике рассмотрены основные понятия и методология работ по экологической эпидемиологии и оценки риска воздействия загрязненной окружающей среды на здоровье человека. Приведена характеристика различных компонентов окружающей среды населенных мест. Оценка влияния на здоровье населения неблагоприятных факторов окружающей среды изложена по основным показателям: смертность, экологические заболевания, злокачественные новообразования, нарушения репродуктивной и эндокринной систем, состояние здоровья детей; использованы результаты эколого-эпидемиологических исследований последних лет.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезен аспирантам и исследователям, занимающимся проблемами оценки качества окружающей среды и ее воздействия на здоровье населения, работникам природоохранных и санитарно-эпидемиологических служб, общественных экологических организаций.

В. К. ДОНЧЕНКО, В. М. ПИТУЛЬКО, В. В. РАСТОСКУЕВ и др.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Объем 528 с.

В учебном пособии изложены теоретические основы и практические приемы геоэкологического обоснования хозяйственной деятельности на уровне технико-экономического обоснования, проектирования и эксплуатации объектов. Особое внимание уделено принципам проектирования природоохранных и защитных объектов. Дан анализ нормативно-правового обеспечения охраны окружающей среды, природопользования и экологической безопасности в России и за рубежом. Подробно описаны процедуры оценки воздействия на окружающую среду, экологического риск-анализа, экспертизы и аудита.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Н. А. ЯСАМАНОВ

ОСНОВЫ ГЕОЭКОЛОГИИ

Объем 352 с.

В учебном пособии изложены основы геоэкологических знаний, показано значение междисциплинарного научного направления, изучающего взаимосвязанные и взаимозависимые геосферы в тесной интеграции их с социальной сферой. Освещены природные и социально-экономические последствия изменения геосфер под влиянием антропогенного фактора. С геоэкологических позиций оценены современное состояние и устойчивость биосферы.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

В. В. АВДОНИН, В. И. СТАРОСТИН

ГЕОЛОГИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Объем 384 с.

В первой части учебника рассмотрены вопросы происхождения месторождения полезных ископаемых, изложена генетическая классификация месторождений и дано описание важнейших групп, проанализирована эволюция эндогенного и экзогенного рудогенеза в истории Земли. Во второй части приведены понятия о геолого-промышленных типах месторождений, дан детальный обзор рудных месторождений, подразделенный на группы черных, цветных, редких, благородных и радиоактивных металлов, и основных групп месторождений неметаллических полезных ископаемых.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

А. Г. БУЛАХ, В. Г. КРИВОВИЧЕВ,

А. А. ЗОЛОТАРЁВ

ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Объем 416 с.

В учебнике (3-е издание вышло в 2002 г.) изложены современные теоретические и прикладные аспекты минералогии. Приведены характеристика и внешние диагностические признаки главных породообразующих и рудных минералов. В настоящем издании номенклатура минералов дана в строгом соответствии с рекомендациями Международной минералогической ассоциации. С новейших позиций теории изоморфизма охарактеризованы закономерности вариаций химического состава минералов и взаимосвязи их кристаллохимических особенностей и свойств. Рассмотрены главнейшие типы минеральных месторождений, начала прикладной и поисковой минералогии и главные области промышленного использования минералов. Дан обзор методов минералогических исследований, используемых при поисках, разведке и разработке месторождений полезных ископаемых.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Н. В. КОРОНОВСКИЙ, Н. А. ЯСАМАНОВ

ГЕОЛОГИЯ

Объем 448 с.

В учебнике рассмотрены форма, строение и физические свойства Земли, а также основные геологические, географические, геофизические и геохимические сведения о строении и составе земного шара и земной коры. Освещены экзогенные и эндогенные процессы, их взаимодействие и взаимообусловленность, рассмотрены их роль и значение в формировании и развитии земной коры и рельефа Земли. Изложены природа тектонических движений и деформаций, причины сейсмической активности, покровных оледенений и других геологических явлений в свете новой глобальной концепции — тектоники литосферных плит. Учебник написан с учетом новейших данных, полученных в результате геолого-геофизических, космических и океанологических исследований.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Г. Б. НАУМОВ

ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Объем 384 с.

В учебном пособии изложено современное состояние общей геохимии с позиций учения В.И. Вернадского о биосфере и ее переходе в стадию ноосферы. Рассмотрены вопросы положения Земли в космическом пространстве, распространенность и закономерности распределения элементов и их изотопов, формы их нахождения, механизмы миграции и концентрации на геохимических барьерах. Данные классической физической геохимии рассмотрены во взаимосвязи с материалами биогеохимии и ряда смежных научных дисциплин, при этом особое внимание уделено трем основным составляющим биосферы — косному, живому и социальному.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

О. З. ЕРЕМЧЕНКО

УЧЕНИЕ О БИОСФЕРЕ

Объем 240 с.

В учебном пособии изложены фундаментальные положения о биосфере, разработанные В. И. Вернадским, и новые идеи его последователей. Биосфера рассматривается как целостная система, эволюционирующая под влиянием деятельности живого вещества.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезно географам и другим специалистам естественно-научного профиля.

Н. В. КОРОНОВСКИЙ, В. Е. ХАИН, Н. А. ЯСАМАНОВ

ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОЛОГИЯ

Объем 464 с.

В учебнике изложены современные представления о происхождении и развитии Земли, атмосферы, гидросферы, об образовании и эволюции континентальной и океанской земной коры. Описаны методы стратиграфии, палеогеографии и палеотектоники, реконструкции ландшафтов и органического мира геологического прошлого, рассмотрена эволюция оболочек Земли. Приведена полная характеристика архейского и протерозойского эонов и всех периодов начиная с вендского. Второе издание (2006 г.) дополнено материалами, касающимися палеогеодинамических реконструкций.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть использован студентами биологических и географических специальностей педагогических вузов.

А. С. ЛУКАТКИН, А. Б. РУЧИН, Т. Б. СИЛАЕВА и др.

БИОЛОГИЯ С ОСНОВАМИ ЭКОЛОГИИ

Объем 400 с.

В учебнике рассматриваются сущность жизни и основные живые системы, клетки и организмы, их строение и функционирование, принципы воспроизведения и развития, регуляция жизнедеятельности организмов, возникновение и развитие жизни на Земле, разнообразие организмов и их классификация, биологические и социальные особенности человека. Приведены основные понятия экологии, описаны особенности надорганизменных систем (популяций, экосистем, биосферы), роль антропогенных воздействий в их функционировании, закономерности охраны и рационального использования природных объектов, современные достижения и перспективы биологии и биотехнологии.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

А. И. НЕТРУСОВ, И. Б. КОТОВА

МИКРОБИОЛОГИЯ

Объем 352 с.

В учебнике приведены современные сведения о систематике прокариот, их строении, регуляции метаболизма, освещены вопросы наследственности, изменчивости, экологии микроорганизмов, определения их численности и изучения активности в природе с помощью радиоизотопных методов. Представлены методы отбора проб почвы, воды, воздуха, биологических образцов, затронуты проблемы загрязнения природных экосистем и возможности самоочищения, рассмотрена роль микроорганизмов в эволюции биосферы, даны рекомендации по их практическому применению.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

583=00

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																				
		(1) I	(11)	(2) II	(12)	(13) III	(3)	(14) IV	(4)	(15) V	(5)	(16) VI	(6)	(17) VII	(7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	(18) VIII			
1	1	Н1.0079ВОДОРОД	1																He4.0026ГЕЛИЙ	2		
2	2	Li6.94ЛИТИЙ	3	Be9.0122БЕРИЛЛИЙ	4	B10.81БОР	5	C12.011УГЛЕРОД	6	N14.007АЗОТ	7	O15.999КИСЛОРОД	8	F18.998ФТОР	9				Ne20.180НЕОН	10		
3	3	Na22.99НАТРИЙ	11	Mg24.305МАГНИЙ	12	Al26.982АЛЮМИНИЙ	13	Si28.086КРЕМНИЙ	14	P30.974ФОСФОР	15	S32.06СЕРА	16	Cl35.453ХЛОР	17				Ar39.948АРГОН	18		
4	4	K39.098КАЛИЙ	19	Ca40.078КАЛЬЦИЙ	20	21	Sc44.956СКАНДИЙ	22	Ti47.867ТИТАН	23	V50.942ВАНАДИЙ	24	Cr51.996ХРОМ	25	Mn54.938МАРГАНЕЦ	26	Fe55.845ЖЕЛЕЗО	27	Co58.933КОБАЛЬТ	28	Ni58.693НИКЕЛЬ	
	5	29Cu63.546МЕДЬ	30Zn65.38ЦИНК	31Ga69.723ГАЛЛИЙ	32Ge72.63ГЕРМАНИЙ	33As74.922МЫШЬЯК	34Se78.96СЕЛЕН	35Br79.904БРОМ												36Kr83.798КРИПТОН		
5	6	Rb85.468РУБИДИЙ	37	Sr87.62СТРОНЦИЙ	38	39	Y88.906ИТРИЙ	40	Zr91.224ЦИРКОНИЙ	41	Nb92.906НИОБИЙ	42	Mo95.96МОЛИБДЕН	43	Tc[98]ТЕХНЕЦИЙ	44	Ru101.07РУТЕНИЙ	45	Rh102.91РОДИЙ	46	Pd106.42ПАЛЛАДИЙ	
	7	47Ag107.87СЕРЕБРО	48Cd112.41КАДМИЙ	49In114.82ИНДИЙ	50Sn118.71ОЛОВО	51Sb121.76СУРЬМА	52Te127.60ТЕЛУР	53I126.90ИОД												54Xe131.29КСЕНОН		
6	8	Cs132.91ЦЕЗИЙ	55	Ba137.33БАРИЙ	56	57	*La138.91ЛАНТАН	72	Hf178.49ГАФНИЙ	73	Ta180.95ТАНТАЛ	74	W183.84ВОЛЬФРАМ	75	Re186.21РЕНИЙ	76	Os190.23ОСМИЙ	77	Ir192.22ИРИДИЙ	78	Pt195.08ПЛАТИНА	
	9	79Au196.97ЗОЛОТО	80Hg200.59РУТУТЬ	81Tl204.38ТАЛЛИЙ	82Pb207.2СВИНЕЦ	83Bi208.98ВИСМУТ	84Po[209]ПОЛОНИЙ	85At[210]АСТАТ												86Rn[222]РАДОН		
7	10	Fr[223]ФРАНЦИЙ	87	Ra[226]РАДИЙ	88	89	**Ac[227]АКТИНИЙ	104	Rf[265]РЕЗЕРФОРДИЙ	105	Db[268]ДУБНИЙ	106	Sg[271]СИБОРГИЙ	107	Bh[270]БОРИЙ	108	Hs[277]ХАССИЙ	109	Mt[276]МЕЙТНЕРИЙ	110	Ds[281]ДАРМШТАДИЙ	
	11	111Rg[280]РЕНТГЕНИЙ	112Cn[285]КОПЕРНИЦИЙ	113[284]	114[289]	115[288]	116[293]	117[294]												118[294]		
ФОРМУЛА ВЫСШЕГО ОКСИДА		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄						
ФОРМУЛА ЛЕТУЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ						RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR										

Порядковый
(атомный) номер

Символ
элемента

Распределение
электронов
по уровням

Относительная
атомная
масса

Название
элемента

Конфигурация
валентных
электронов

79
196,97
ЗОЛОТО

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s¹

* ЛАНТАНОИДЫ													
58 Ce 140,12 ЦЕРИЙ	59 Pr 140,91 ПРАЗЕОДИМ	60 Nd 144,24 НЕОДИМ	61 Pm [145] ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150,36 САМАРИЙ	63 Eu 151,96 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158,93 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164,93 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167,26 ЭРБИЙ	69 Tm 168,93 ТУЛИЙ	70 Yb 173,05 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
** АКТИНОИДЫ													
90 Th 232,04 ТОРИЙ	91 Pa 231,04 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238,03 УРАН	93 Np [237] НЕПТУНИЙ	94 Pu [244] ПЛУТОНИЙ	95 Am [243] АМЕРИЦИЙ	96 Cm [247] КЮРИЙ	97 Bk [247] БЕРКЛИЙ	98 Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99 Es [252] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm [257] ФЕРМИЙ	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No [259] НОБЕЛИЙ	103 Lr [262] ЛОУРЕНСИЙ