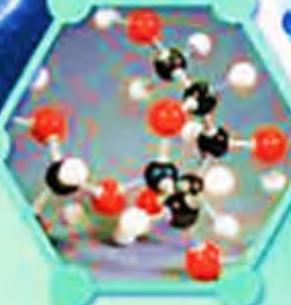


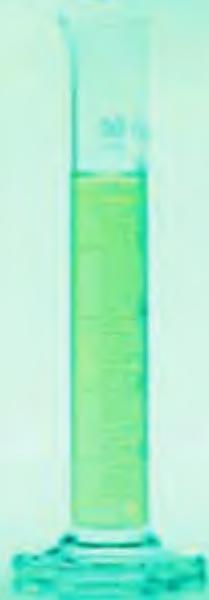
Д. И. Мычко, К. Н. Прохоревич, И. И. Борушко

ХИМИЯ

11



| | | | |
|----|----|----|----|
| C | N | O | C |
| Al | Si | P | S |
| Ga | Ge | As | Se |
| Sn | Sb | Te | B |



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

| Периоды | Г Р У П П Ы | | | | | | | | | | | | | | | | | | VIIIA |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| | 1 IA | 2 IIA | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | |
| 1 | 1,00794 1 H ВОДРОД | | Относительная атомная масса | | Символ элемента | | | | | | | | | | | | | | 4,00260 2 He ГЕЛИЙ |
| 2 | 6,941 3 Li ЛИТИЙ | 9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ | | | 55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 22,9898 11 Na НАТРИЙ | 24,3050 12 Mg МАГНИЙ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 39,0983 19 K КАЛИЙ | 40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ | 44,9559 21 Sc СКАНДИЙ | 47,867 22 Ti ТИТАН | 50,9415 23 V ВАНАДИЙ | 51,9961 24 Cr ХРОМ | 54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ | 55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО | 58,9332 27 Co КОБАЛЬТ | 58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ | 63,546 29 Cu МЕДЬ | 65,38 30 Zn ЦИНК | 69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ | 72,64 32 Ge ГЕРМАНИЙ | 74,9216 33 As МЫШЬЯК | 78,96 34 Se СЕЛЕН | 79,904 35 Br БРОМ | 83,798 36 Kr КРИПТОН | |
| 5 | 85,4678 37 Rb РУБИДИЙ | 87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ | 88,9058 39 Y ИТРИЙ | 91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ | 92,9064 41 Nb НИОБИЙ | 95,96 42 Mo МОЛИБДЕН | [98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ | 101,07 44 Ru РУТЕНИЙ | 102,905 45 Rh РОДИЙ | 106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ | 107,868 47 Ag СЕРЕБРО | 112,411 48 Cd КАДМИЙ | 114,818 49 In ИНДИЙ | 118,710 50 Sn ОЛОВО | 121,760 51 Sb СУРЬМА | 127,60 52 Te ТЕЛЛУР | 126,904 53 I ИОД | 131,293 54 Xe КСЕНОН | |
| 6 | 132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ | 137,327 56 Ba БАРИЙ | 174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ | 178,49 72 Hf ГАФНИЙ | 180,948 73 Ta ТАНТАЛ | 183,84 74 W ВОЛЬФРАМ | 186,207 75 Re РЕНИЙ | 190,23 76 Os ОСМИЙ | 192,217 77 Ir ИРИДИЙ | 195,084 78 Pt ПЛАТИНА | 196,967 79 Au ЗОЛОТО | 200,59 80 Hg РТУТЬ | 204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ | 207,2 82 Pb СВИНЕЦ | 208,980 83 Bi ВИСМИТ | [209] 84 Po ПОЛОНИЙ | [210] 85 At АСТАТ | [222] 86 Rn РАДОН | |
| 7 | [223] 87 Fr ФРАНЦИЙ | [226] 88 Ra РАДИЙ | [266] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ | [267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ | [268] 105 Db ДУБНИЙ | [269] 106 Sg СИБОРГИЙ | [278] 107 Bh БОРИЙ | [277] 108 Hs ХАССИЙ | [282] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ | [281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ | [286] 111 Rg РЕНТГЕННИЙ | [285] 112 Cn КОПЕРНИКИЙ | [286] 113 Nh НИХОНИЙ | [289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ | [289] 115 Mc МОСКОВИЙ | [293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ | [294] 117 Ts ТЕННЕССИН | [295] 118 Og ОГАНЕСОН | |



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

- S – элементы
- p – элементы
- d – элементы
- f – элементы

Лантаноиды

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 138,905 57 La ЛАНТАН | 140,116 58 Ce ЦЕРИЙ | 140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ | 144,242 60 Nd НЕОДИМ | [145] Pm ПРОМЕТИЙ | 150,36 62 Sm САМАРИЙ | 151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ | 157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ | 158,925 65 Tb ТЕРБИЙ | 162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ | 164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ | 167,259 68 Er ЭРБИЙ | 168,934 69 Tm ТУЛИЙ | 173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|

Актиноиды

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| [227] Ac 89 АКТИНИЙ | 232,038 90 Th ТОРИЙ | 231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ | 238,029 92 U УРАН | [237] Np 93 НЕПТУНИЙ | [244] Pu плутоний | [243] Am 95 АМЕРИЦИЙ | [247] Cm 96 КЮРИЙ | [247] Bk 97 БЕРКЛИЙ | [251] Cf 98 КАЛИФОРНИЙ | [252] Es 99 ЗИНШТЕЙНИЙ | [257] Fm 100 ФЕРМИЙ | [258] Md 101 МЕНДЕЛЕЕВИЙ | [259] No 102 НОБЕЛИЙ |
|------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ (при 20 °C)

| Анионы | Катионы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| | K ⁺ | Na ⁺ | Li ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | NH ₄ ⁺ | Ag ⁺ | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Hg ²⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ | Fe ³⁺ | H ⁺ | |
| I ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | H | P | P | P | — | P | M | H | P | P | — | P | Сильные кислоты |
| Br ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | M | M | P | P | P | P | |
| Cl ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | M | P | P | P | P | P | |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | H | M | P | P | M | P | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | |
| NO ₃ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | |
| F ⁻ | P | P | M | M | H | M | P | P | M | M | P | P | P | M | — | M | P | M | P | |
| PO ₄ ³⁻ | P | P | M | H | H | H | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | M | P | |
| SO ₃ ²⁻ | P | P | P | H | H | M | P | H | H | M | H | — | M | H | — | — | — | — | P | |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | H | H | M | P | H | H | H | H | H | H | H | H | — | — | — | M | |
| S ²⁻ | P | P | P | P | M | — | P | H | H | H | H | H | H | H | H | — | — | — | M | |
| SiO ₃ ²⁻ | P | P | M | M | H | H | — | H | H | H | H | H | H | H | H | — | — | — | H | |
| OH ⁻ | P | P | P | P | M | H | P | — | H | H | H | H | H | H | H | — | H | H | H | H ₂ O |
| | Сильные основания | | | | | Слабые основания | | | | | | | | | | | | | | |

P — растворимые
(более 1 г на 100 г воды)

M — малорастворимые
(от 0,01 г до 1 г на 100 г воды)

H — нерастворимые
(менее 0,01 г на 100 г воды)

— не существуют или
разлагаются в водной среде

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Восстановительные свойства металлов усиливаются

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Be Mn Zn Cr Fe Ti Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pd Pt Au

Окислительные свойства ионов металлов усиливаются

Д. И. Мычко, К. Н. Прохоревич, И. И. Борушко

ХИМИЯ

Учебное пособие для **11** класса учреждений общего среднего образования с русским языком обучения
(с электронным приложением для повышенного уровня)

Под редакцией Т. Н. Воробьёвой

*Допущено Министерством образования
Республики Беларусь*

Минск
«Адукацыя і выхаванне»
2021

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

УДК 54(075.3=161.1)

ББК 24я721

М95

Р е ц е н з е н т ы: Учёный совет государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларусь» (доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларусь, директор института *A. И. Кулак*); учитель химии высшей квалификационной категории государственного учреждения образования «Средняя школа № 95 г. Минска» *B. В. Боган*

Электронное приложение для повышенного уровня размещено на ресурсе profil.adu.by

При художественном оформлении учебного пособия использованы иллюстрации, приобретённые в установленном законодательством порядке на торговой площадке Shutterstock

ISBN 978-985-599-297-5

© Мычко Д. И., Прохоревич К. Н.,
Борушко И. И., 2021

© Оформление. РУП «Издательство
“Адукацыя і выхаванне”», 2021

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

Дорогие друзья!

В этом году вы продолжаете изучение химии. У вас уже накопился достаточноный запас химических знаний. Сейчас необходимо их обобщить и привести в систему. Основой для этого станут как имеющиеся, так и новые теоретические представления о природе межатомных взаимодействий, строении вещества, закономерностях протекания химических реакций, химии растворов, свойствах основных классов неорганических соединений. Важнейшая задача изучения химии в этом году — более широко взглянуть на химию как науку, на её мощный созидательный потенциал, открывающий перед человечеством огромные возможности для устойчивого развития в современном мире.

Изучение химии поможет вам приобрести компетенции, необходимые для рациональной деятельности в мире веществ и химических превращений на основе знаний о свойствах важнейших веществ, окружающих человека в повседневной жизни, природе, промышленности.

Основная цель изучения химии на повышенном уровне — получить знания, умения, навыки, которые станут основой вашего дальнейшего образования в области химии и смежных с ней наук.

Учебный материал представлен так, чтобы вы видели прикладной аспект изучаемых химических понятий, научились решать практические задачи, понимали современный мир химии. Ведь в дальнейшем от вас будут ожидать не простого воспроизведения заученных определений, а способности творчески применять знания в конкретных бытовых и производственных ситуациях.

В данном учебном пособии тексты параграфов имеют определённую структуру, содержат схемы, рисунки, фотографии, графики, диаграммы, примеры решения качественных и расчётных задач. Обобщающие таблицы позволяют самостоятельно провести сравнительный анализ фактического материала о химических элементах, веществах, их физических и химических свойствах. Чтобы сконцентрировать ваше внимание на важнейших понятиях, в конце каждого параграфа сформулированы и выделены выводы. Для изучения

химии на повышенном уровне в конце каждого параграфа приведены вопросы для самоконтроля. Верных ответов может быть от одного до четырёх.

Значительное внимание уделено химическому эксперименту: вам предлагаются выполнить девять лабораторных опытов и четыре практические работы, описать ряд демонстрационных опытов, провести мысленный эксперимент.

Пиктограммами отмечены рубрики:



— дополнительный материал;



— повторим изученное;



— материалы повышенного уровня.

В конце каждого параграфа в разделе «Вопросы, задания, задачи» предложен материал, позволяющий проверить полученные знания и перевести их в форму активного применения. Предлагаемые вопросы, задания и задачи отвечают логике и содержанию как отдельного параграфа или главы, так и предмета в целом. Они имеют разные уровни сложности и расположены, как правило, в порядке её возрастания.



Если, изучая материал, вы встретите понятие, смысл которого вам необходимо уточнить, предметный указатель поможет вам найти страницу, на которой это понятие объяснено. Помощниками в поиске информации вам будут и интернет-ресурсы национального образовательного портала, на который вы сможете выйти по QR-коду.

Успехов вам в изучении химии!

Авторы

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Изучая материал первой главы, вы систематизируете сведения об основных понятиях, законах химии, используемых физических величинах, классификации неорганических соединений, что поможет вам в формировании системы химических знаний и опыта их применения.

Важнейшие понятия темы: вещество, атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещество, молекулярное и немолекулярное строение вещества, формульная единица, химическая формула, количество вещества, массовая доля вещества в смеси, объёмная доля газа в газовой смеси, молярный объём газа.

§ 1. Химия. Вещество, химический элемент, атом

В параграфе приведены ранее изученные понятия и определения: что такое химия, вещество, его физические свойства, химический элемент, атом, его масса, размер, ионы, молекулы, а также даны напоминания о том, как рассчитать массовую долю вещества в смеси и объёмную долю газа в смеси. Этот материал приведён для повторения в систематизированном виде.

Химия — наука, изучающая вещества, их состав, строение, свойства, химические превращения одних веществ в другие.

Химию как науку подразделяют на ряд отраслей: неорганическую, органическую, биоорганическую, аналитическую, физическую, фармацевтическую химию, нанохимию и др. Различие в отраслях определяется природой изучаемых веществ и их превращений, а также характером решаемых задач.

Подчёркивая специфику своих исследований, химики ввели понятие «химическое вещество», хотя это словосочетание часто упрощают и называют просто «вещество».

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

Качественный и количественный состав индивидуальных химических веществ записывают в виде химических формул, например: H_2O — вода, CuSO_4 — сульфат меди, N_2 — азот, Na — натрий, NaCl — хлорид натрия.

Химическая формула — это условная запись состава вещества с помощью символов химических элементов и числовых индексов.

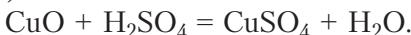
К физическим свойствам вещества относят цвет, плотность, твёрдость, температуры плавления и кипения и другие характеристики, которые, как правило, выражаются измеряемыми величинами. Так, йод можно охарактеризовать следующим образом: кристаллическое при комнатной температуре вещество тёмно-фиолетового цвета с металлическим блеском, мало растворимое в воде, температура его кипения равна 184,4 °С, плавления — 113,5 °С, плотность составляет 4,9 г/см³.

Химические свойства веществ — это их способность превращаться в другие вещества под воздействием температуры, давления, излучения или других веществ.

Так, карбонат кальция под воздействием температуры (а не других веществ) превращается в оксид кальция и углекислый газ:



а оксид меди(II), вступая во взаимодействие с серной кислотой, образует соль — сульфат меди(II):



Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называют **химическим элементом**.

Символы химических элементов приведены в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Как вам известно, *порядковый (атомный) номер химического элемента* в периодической системе Д. И. Менделеева соответствует *относительному заряду ядра (Z)*. Так, порядковый номер 8 соответствует относительному заряду ядра атома кислорода +8, а ядро с относительным зарядом +13 имеет атом алюминия.

Атомы разных химических элементов отличаются не только зарядом ядра, но и *массой, размером, строением*.

Масса атома (m_a), как и масса других объектов, может выражаться в единицах массы системы СИ — килограммах, например:

$$m_a(\text{Al}) = 4,480 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \\ m_a(\text{C}) = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Гораздо удобнее пользоваться шкалой относительных единиц. Для характеристики массы атомов и других микрочастиц в химии используют атомную единицу массы — 1 а. е. м., равную $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода-12. Вместо русского обозначения атомной единицы массы (**1 а.е.м.**) часто приводят её международное обозначение **1 u** (unit). Масса 1 u составляет:

$$m_u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = \frac{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Сравнивая массы атомов с 1 *u*, получают безразмерную величину, которую называют *относительной атомной массой* и обозначают символом A_r (где *r* – начальная буква латинского слова *relativus* – относительный):

$$A_r(\text{Al}) = \frac{m_a(\text{Al})}{m_u} = \frac{4,480 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \approx 27;$$

$$A_r(\text{C}) = \frac{m_a(\text{C})}{m_u} = \frac{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \approx 12.$$

Относительная атомная масса элемента – физическая величина, которая равна отношению усреднённой массы атомов данного элемента к $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода-12 (^{12}C).

Относительные атомные массы используют в химии при проведении расчётов и сопоставлений; их значения приведены в периодической системе химических элементов. Для расчёта массы атомов или их относительных атомных масс можно воспользоваться формулами:

$$m_a(\mathcal{E}) = A_r(\mathcal{E}) \cdot m_u; \quad A_r(\mathcal{E}) = \frac{m_a(\mathcal{E})}{m_u}.$$

Размер атома часто характеризуют величиной «радиус атома» (r_a). Это величины порядка десятых и сотых долей нанометра. Так, радиус наименьшего по размерам атома гелия равен $3 \cdot 10^{-11}$ м, или 0,03 нм.

Строение атомов определяет состав и свойства образуемых ими веществ, что будет подробно рассматриваться в главах II и III.

При образовании химического вещества как устойчивой системы частиц атомы могут отдавать или присоединять электроны, превращаясь в ионы. При отдаче электронов образуются положительно заряженные частицы – *катионы*, при присоединении электронов получаются отрицательно заряженные частицы – *анионы*. Ряд химических веществ состоит из катионов и анионов, объединённых силами кулоновского взаимодействия.

Атомы могут объединяться в устойчивые системы также путём обобществления электронов с соседними атомами с образованием незаряженных частиц – *молекул*, способных проявлять химические свойства всего вещества. Подробнее материал о веществах молекулярного строения описан в следующем параграфе, а сведения о строении веществ представлены в главе III.

Важно понимать, что только устойчивая система атомов, или ионов, или молекул является химическим веществом, то есть обладает и физическими, и химическими свойствами. Для одной частицы, например молекулы йода,

сульфид-иона или атома углерода, не имеет смысла вести речь о температуре кипения, плавления или агрегатном состоянии.

Для каждого вещества характерен свой набор свойств. Даже малое количество примеси может существенно изменить эти свойства. В природе вещества обычно находятся в смеси с другими веществами. Поэтому для практического использования или проведения исследований вещества необходимо получить его в чистом виде, то есть выделить из смеси, очистить от примесей. С этой целью как в лабораторной практике, так и в производственных условиях используют различные методы разделения смесей веществ и их очистки. Они основаны на различии свойств разделяемых веществ: разные температуры плавления или кипения, плотность, растворимость и др. Наиболее распространены такие методы очистки, как фильтрование (рис. 1), отстаивание (рис. 2), перекристаллизация, перегонка (рис. 3). Выделить вещество из раствора можно выпариванием (рис. 4), а разделить смесь жидких веществ — ректификацией (рис. 5).



Для разделения газов могут быть использованы «молекулярные сита», например кристаллические алюмосиликаты, характеризующиеся точным и однородным размером пор. Поры пропускают небольшие молекулы, но задерживают более крупные. Для восстановления активности «молекулярных сит» их необходимо прогреть или продуть газом.

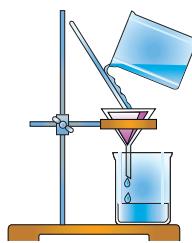


Рис. 1. Фильтрование

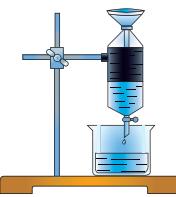


Рис. 2. Отстаивание

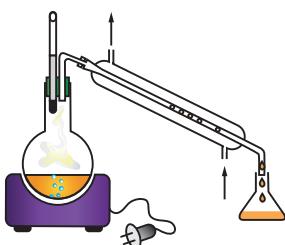


Рис. 3. Перегонка жидкости

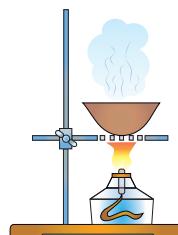


Рис. 4. Выпаривание

Газовые фракции

Бензин

Лигроин

Керосин

Газойль

Мазут

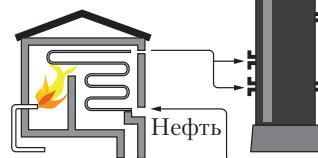


Рис. 5. Разделение нефти на фракции в ректификационной колонне

Содержание вещества в смеси можно характеризовать массовой и объёмной долями.

Массовую долю вещества рассчитывают как отношение массы вещества к массе всей смеси:

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{смеси})}.$$

Массовая доля вещества — безразмерная величина. Чаще её выражают в процентах. Для этого полученную безразмерную величину умножают на 100.

Так, массовой долей характеризуют содержание основных компонентов в продуктах питания, примесей в химических реактивах, горных породах, удобрениях, действующего вещества в медицинских препаратах и т. д. Например, массовая доля жиров в молоке составляет от 1 до 6 %, в сливочном масле — 50–82,5 %, уксусной кислоты в уксусе — 3–9 %, йода в спиртовом растворе — 5 %. Следует отметить, что массовая доля не зависит от величины порции смеси, она определяется лишь соотношением компонентов смеси.

Объёмная доля газа в смеси. Смеси образуют не только твёрдые или жидкые вещества, но и газы, поэтому для газов часто рассчитывают *объёмную долю* как отношение объёма газа к общему объёму смеси:

$$\phi(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})}.$$

Так, содержание кислорода по объёму в воздухе равно 21 %, то есть его объёмная доля $\phi(O_2) = 21\%$ (при этом его массовая доля равна 23 %).

Абсолютно чистых веществ не бывает. Степень чистоты веществ количественно оценивают *массовой долей* — отношением массы основного вещества (идеально чистого) к массе реального вещества с примесями.

Пример 1. Анализ пробы золотого банковского слитка массой 1,00000 г показал, что в нём содержится 0,99994 г чистого золота. Это означает, что степень чистоты такого золота составляет:

$$\omega(Au) = \frac{m(Au)}{m(\text{слитка})} = \frac{0,99994 \text{ г}}{1,00000 \text{ г}} = 0,99994, \text{ или } 99,994 \text{ \%}.$$

Остальные 0,006 % в этом слитке приходятся на различные примеси (другие вещества).

Выбор веществ по чистоте определяется целями их применения. Например, требуемая чистота германия, используемого в полупроводниковых устройствах, должна составлять 99,99999999 %.

Атом — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым положительным зарядом ядер. Атомы разных химических элементов отличаются зарядом ядер, массой, размерами и строением.

Относительная атомная масса элемента — физическая величина, которая равна отношению усреднённой массы атомов данного элемента к $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода-12 (^{12}C).

Химическое вещество — устойчивая система частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определёнными физическими и химическими свойствами.

Вопросы, задания, задачи

1. Запишите названия и символы химических элементов, имеющих: а) относительные атомные массы 7, 14, 31, 28; б) относительный заряд ядра +12, +20, +26, +56; в) латинские названия: *cuprum*, *sulfur*, *oxygenium*, *hydrogenium*, *argentum*, *aurum*.

2. Выпишите выражения, характеризующие массу атома кислорода:

- а) $m(\text{O}_2) = 32 \text{ г}$; б) $m_a(\text{O}) = 16 \text{ а. е. м.}$; в) $A_r(\text{O}) = 16$;
г) $m_a(\text{O}) = 2,66 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; д) $\omega(\text{O}_2) = 0,23$; е) $V(\text{O}_2) = 16 \text{ дм}^3$.

3. Предложите способы: а) разделения воды и нефти; б) отделения песка от раствора соли; в) разделения растительного масла и воды; г) выделения кристаллов соли из водного раствора; д) отделения карбоната кальция от воды.

4. Объясните, какие характеристики относятся к химическому веществу, а какие к химическому элементу: а) атомный номер йода равен 53; б) объёмная доля азота в воздухе составляет 78 %; в) относительная атомная масса гелия равна 4; г) хлор имеет характерный запах; д) алюминий — светло-серебристый металл.

5. Масса атома некоторого элемента равна:

- а) $3,15 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; б) $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; в) $6,47 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; г) $3,77 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$.

Определите его относительную атомную массу.

6. В каком объёме воздуха содержится 10 г кислорода?

7. Чему равна массовая доля алюминия в железоалюминиевой термитной смеси, приготовленной из алюминия массой 5 кг и оксида железа(III) массой 15 кг? Термитная смесь такого состава используется для сварки рельсов.

8. Мозырский нефтеперерабатывающий завод рассчитан на переработку 12 млн тонн нефти в год. Рассчитайте массу дизельного топлива, которое может быть выработано на заводе за 1 месяц, если считать, что массовая доля такого вида топлива составляет около 32 % от переработанной нефти.

9. Нефтеперегонный завод-гигант может за год переработать до 25 млн тонн нефти. В процессе перегонки нефти потери составляют около 1 %. Оцените годовые потери

при перегонке нефти по массе и объёму на таком заводе (примите среднюю плотность нефти 0,9 г/см³).

10. Рассчитайте число атомов в прямоугольной алюминиевой пластинке длиной 5 см, шириной 3 см и толщиной 1 мм. Плотность алюминия — 2,7 г/см³. Предложите два способа решения.



§ 2. Простые и сложные вещества. Вещества молекулярного и немолекулярного строения

Простые и сложные вещества

По элементному составу вещества делят на простые и сложные.

Простые вещества состоят из атомов одного элемента, *сложные* — из атомов нескольких элементов.

Из атомов одного и того же элемента может быть образовано несколько различных по свойствам простых веществ. Так, элемент фосфор образует вещества белый фосфор P₄, красный P_{красный} и чёрный P_{чёрный}, кислород — собственно кислород O₂ и озон O₃. Простые вещества одного и того же химического элемента называют его *аллотропными формами (модификациями)*.

Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Свойства простого вещества — плотность, температуры плавления, кипения и др. — относятся к *устойчивой системе* или *совокупности* частиц вещества. Химический элемент имеет характеристики *отдельного атома* — заряд ядра, размеры атома, электроотрицательность, степени окисления и др. Из атомов химических элементов, а не из простых веществ состоят сложные вещества: глюкоза состоит из таких элементов, как водород, кислород, углерод.

Напомним, что и простые вещества, и отдельные атомы, как правило, называются и обозначаются символами так же, как и соответствующий химический элемент. Например, простое вещество медь, химический элемент медь и атом меди обозначаются символом Cu; простое вещество азот N₂, элемент азот N и атом азота N.

При наличии аллотропных модификаций простые вещества могут иметь разные названия. Например, элемент углерод C образует простые вещества с названиями: графит (C_{графит}), алмаз (C_{алмаз}), фуллерен (C₆₀).

Состав и простого, и сложного вещества отражает **химическая формула** — условная запись состава вещества с помощью химических символов и числовых индексов, показывающая *качественный* и *количественный* состав вещества. Качественный состав определяется видом атомов элементов, образующих данное вещество, а количественный состав показывает соотношение

элементов по числу атомов. Например, химическая формула карбоната кальция CaCO_3 показывает, что вещество сложное, состоит из элементов кальций, углерод и кислород (качественный состав), а соотношение атомов кальция, углерода и кислорода в веществе 1 : 1 : 3 указывает количественный состав.

Количественное соотношение атомов в веществе можно установить различными методами. Так, соотношение атомов углерода и водорода в метане равно 1 : 4 и его химическая формула CH_4 , в бензоле это соотношение равно 1 : 1, но, как вам известно, его химическая формула C_6H_6 . Правомерно задать вопрос: почему в химической формуле бензола индексы 6 и 6, а не 1 и 1? Почему в химической формуле простого вещества водород H_2 индекс 2, а формула меди Cu индексов не содержит? Чтобы найти ответы на эти вопросы, повторим известные вам сведения о строении вещества.

Вещества молекулярного и немолекулярного строения

Различают вещества *молекулярного* и *немолекулярного* строения. Вещества молекулярного строения состоят из молекул, немолекулярного — из ионов или атомов.

Молекула — наименьшая электронейтральная частица вещества, состоящая из химически связанных атомов, способная существовать самостоятельно и сохранять химические свойства всего вещества.

Число атомов в молекуле каждого определённого вещества строго постоянно. Так, различные методы исследования показывают, что в молекуле бензола 12 атомов — 6 углерода и 6 водорода, значит, и химическая формула C_6H_6 . Химическую формулу вещества молекулярного строения называют *молекулярной формулой*.

Отдельная молекула проявляет определённые химические свойства, то есть способна вступать в химические реакции с образованием других веществ. Молекулы сложных веществ могут распадаться с образованием других молекул. Например, из молекулы этана C_2H_6 могут образоваться две иные молекулы — водорода H_2 и этилена C_2H_4 . Но молекула не имеет цвета, температур плавления, кипения и иных физических свойств вещества как устойчивой системы молекул. Вещества молекулярного строения отличаются, как правило, невысокими температурами плавления и кипения. К веществам молекулярного строения относятся все газообразные и жидкые при комнатной температуре неорганические вещества (за исключением ртути), некоторые твёрдые неорганические вещества (например, йод I_2 , фосфорная кислота H_3PO_4) и подавляющее число органических соединений.

Вещества молекулярного строения составляют более 90 % от общего числа известных веществ.

- !** Стоит запомнить химические формулы простых веществ молекулярного строения:
- с одноатомными молекулами (благородные газы) — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn;
 - двухатомными молекулами — H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂;
 - большим числом атомов — O₃, P₄, S₈.

Вещества *немолекулярного строения* состоят из химически связанных атомов (алмаз, кварц) либо заряженных ионов (соли, щёлочи). При комнатной температуре они обычно представляют собой твёрдые нелетучие вещества с высокими температурами кипения и плавления. В их составе условно можно выделить многократно повторяющуюся группу атомов или ионов, соответствующую простейшей формуле. Её называют формульной единицей.

Формульная единица — группа атомов или ионов, состав которой соответствует химической (простейшей) формуле вещества *немолекулярного строения*.

Например, химическая формула хлорида кальция CaCl₂ — вещества немолекулярного строения — показывает как состав формульной единицы, так и простейшее соотношение числа атомов химических элементов в веществе в целом (1 : 2).

Химические формулы простых веществ *немолекулярного строения* выражаются знаками соответствующих элементов без числовых индексов — Fe, Mg, B, C, Si.

Более детально вопросы строения вещества мы рассмотрим в главе «Химическая связь и строение вещества».

Относительная молекулярная (формульная) масса

Масса любой молекулы равна сумме масс образующих её атомов, а значит, и относительная молекулярная масса (M_r) равна сумме относительных атомных масс: $M_r(H_2S) = 2 \cdot A_r(H) + A_r(S) = 2 \cdot 1 + 32 = 34$.

Аналогично рассчитывается относительная формульная масса веществ немолекулярного строения: $M_r(FeS_2) = A_r(Fe) + 2 \cdot A_r(S) = 56 + 2 \cdot 32 = 120$.

Относительной молекулярной (формульной) массой вещества M_r называется безразмерная физическая величина, которая показывает, во сколько раз масса молекулы (формульной единицы) больше единицы атомной массы m_u .

По химической формуле можно рассчитать массовые доли элементов в веществе: $\omega(\mathcal{E}) = \frac{A_r(\mathcal{E}) \cdot x}{M_{r(B-ва)}}$, где x — число атомов элемента Э. Например, массовая доля серы в пирите:

$$\omega(S) = \frac{A_r(S) \cdot 2}{M_r(FeS_2)} = \frac{32 \cdot 2}{120} \approx 0,533, \text{ или } 53,3\%.$$

Неорганические вещества по химическому составу делятся на простые и сложные. Вещества имеют молекулярное или немолекулярное строение. Структурной единицей вещества молекулярного строения является молекула, немолекулярного — формульная единица.

Каждая молекула или формульная единица характеризуется своим качественным и количественным составом.

Количественной характеристикой молекулы является относительная молекулярная масса M_r , формульной единицы — относительная формульная масса M_f .

Вопросы, задания, задачи

1. Выпишите химические формулы простых веществ: H_2S , N , N_2 , CO_2 , F_2 , Fe , CaCl_2 , Cu , H , Br_2 , I_2 , CaCO_3 , HNO_3 , S_8 .

2. Укажите, качественный или количественный состав характеризует утверждение:
а) в состав молекулы ацетона входят атомы углерода, водорода и кислорода; б) медь, углерод, кислород и водород входят в состав малахита; в) в кальцинированной соде на два атома натрия приходится один атом углерода и три атома кислорода; г) массовая доля алюминия в его оксиде равна 53 %.

3. Определите, молекулярное или немолекулярное строение имеет каждое из перечисленных веществ: А — $T_{\text{пл.}}$ 801 °C; Б — плотность 0,76 г/дм³ (н. у.); В — $T_{\text{кип.}}$ 15 °C; Г — $T_{\text{пл.}}$ 1492 °C.

4. Рассчитайте относительную молекулярную (формульную) массу веществ, химические формулы которых: а) NH_3 , CH_3COOH ; б) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5. Опишите качественный и количественный состав фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

6. Рассчитайте массовую долю металла в веществе, химическая формула которого:
а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

7. Заполните таблицу, сравнивая вещества молекулярного и немолекулярного строения по следующим параметрам: 1) наименьшая структурная единица вещества; 2) прочность связи между частицами (низкая, высокая); 3) агрегатное состояние при комнатной температуре; 4) летучесть (способность к испарению); 5) температура плавления и кипения (низкая, высокая); 6) примеры веществ.

| Параметры сравнения | Вещества | |
|---------------------|------------------------|--------------------------|
| | молекулярного строения | немолекулярного строения |
| | | |

8. Относительная формульная масса соли состава $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ равна 392. Определите химический элемент, укажите, какое из четырёх значений температуры плавления соответствует его простому веществу: -259 °C, -85,6 °C, 0 °C, 1890 °C. Объясните ваш выбор.

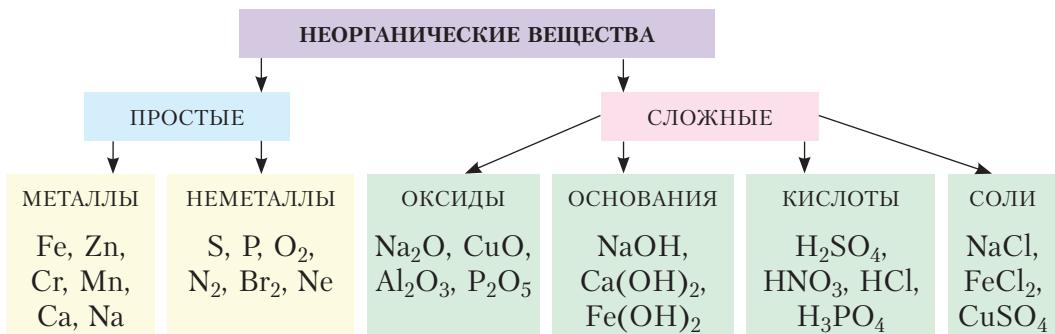
9. Определите массовую долю азота в смеси, содержащей 10 г мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и столько же хлорида калия.

10. Руда содержит минералы FeS_2 (массовая доля 92 %), FeAsS (массовая доля 6 %) и примеси, не содержащие серу. Рассчитайте массу серы, содержащейся в 1 кг такой руды.



§ 3. Основные классы неорганических соединений

Изучаемые вещества классифицируют с учётом состава, строения, свойств и других критериев. Основными классами простых веществ являются металлы и неметаллы, сложных — оксиды, кислоты, основания и соли. Их состав, свойства и способы получения вы изучали ранее. В данном параграфе вспомним принципы номенклатуры и классификации веществ (рис. 6).



§ 3.1



§ 3.2



§ 3.3



§ 3.4



§ 3.5

Рис. 6. Классы неорганических веществ

Металлы — простые твёрдые при комнатной температуре вещества (за исключением жидкой ртути), обладающие пластичностью и теплопроводностью, высокой электропроводностью. Полированные поверхности металлов всегда блестящие.

Неметаллы — простые твёрдые, жидкые или газообразные при комнатной температуре вещества. В твёрдом состоянии они, как правило, непластичные или даже хрупкие, плохо проводят тепло и электрический ток.

Оксиды — сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород ($\mathcal{E}_x\text{O}_y$).

Оксиды металлов при нормальных условиях — твёрдые вещества. Оксиды неметаллов при этих же условиях могут быть в твёрдом, жидком и газообразном состояниях.

Кислород в оксидах проявляет степень окисления -2 : $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_2$ (оксид углерода(IV)), $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{O}}$ (оксид кальция).



Напомним: если атомы элемента могут существовать в разных положительных степенях окисления, эту степень в названиях или формулах оксидов, оснований, солей указывают римскими цифрами. Их ставят в скобках после названия соответствующего элемента, например: оксид железа(III), гидроксид железа(II), хлорид железа(II).

Различают *солеобразующие* (кислотные, амфотерные, основные) и *несолеобразующие* оксиды (рис. 7).

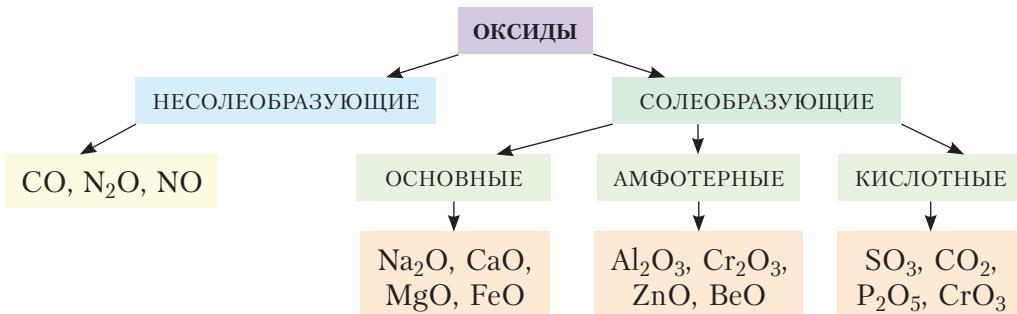
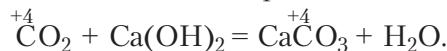


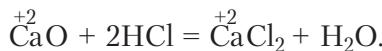
Рис. 7. Классификация оксидов

К *кислотным* относятся оксиды, которым соответствуют кислоты. Кислотные оксиды реагируют со щелочами с образованием соли и воды:



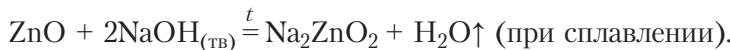
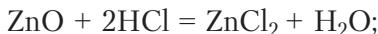
Кислотным оксидам соответствуют кислородсодержащие кислоты: оксиду CO_2 соответствует кислота H_2CO_3 (степени окисления углерода одинаковы в оксиде и кислоте).

К *основным* относятся оксиды, которым соответствуют основания. Основные оксиды реагируют с кислотами с образованием соли и воды:



Основным оксидам соответствуют основания. Например, оксиду CaO соответствует основание $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Амфотерные оксиды реагируют и с кислотами, и со щелочами:



Реакции амфотерных оксидов со щелочами могут протекать не только при сплавлении, но и в растворе:



Соединение $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ относят к классу комплексных соединений. Дополнительные сведения о таких соединениях приведены в конце данного параграфа, а также в материале о свойствах амфотерных оксидов и гидроксидов в главе II и металлов в главе VII.

К *несолеобразующим* оксидам относят $\overset{+2}{\text{CO}}$, $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{+2}{\text{NO}}$. При комнатной температуре они не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами.

Кислотами называют сложные вещества, содержащие атомы водорода и кислотные остатки, причём атомы водорода способны замещаться атомами металлов.

Кислоты также определяют как электролиты, при диссоциации которых в водных растворах в качестве катионов образуются только катионы водорода H^+ :



В таблицах 1 и 2 приведён состав и дана классификация кислот по различным признакам.

Таблица 1. Названия некоторых кислот и их солей

| Бескислородные кислоты | | | Кислородсодержащие кислоты (гидроксиды) | | |
|----------------------------|---------------------|------------------|--|---------------------|------------------|
| Хими- ческая формула | Название кислоты | Название соли | Хими- ческая формула | Название кислоты | Название соли |
| H I | Йодоводородная | Йодид | HNO ₃ | Азотная | Нитрат |
| HBr | Бромоводородная | Бромид | HNO ₂ | Азотистая | Нитрит |
| HCl | Хлороводородная | Хлорид | H ₂ SO ₄ | Серная | Сульфат |
| HF | Фтороводородная | Фторид | H ₂ SO ₃ | Сернистая | Сульфит |
| H ₂ S | Сероводородная | Сульфид | H ₃ PO ₄ | Фосфорная | Фосфат |
| | | | H ₂ CO ₃ | Угольная | Карбонат |
| | | | H ₂ SiO ₃ | Кремниевая | Силикат |
| | | | HClO ₄ | Хлорная | Перхлорат |

Таблица 2. Классификация кислот

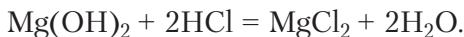
| Признак классификации | Классификационные группы | Примеры |
|---|--|---|
| По происхождению | Неорганические (минеральные) | HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ |
| | Органические (карбоновые) | HCOOH, CH ₃ COOH, C ₁₇ H ₃₅ COOH |
| По наличию атомов кислорода | Кислородсодержащие | H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ CO ₃ |
| | Бескислородные | HCl, H ₂ S, HF |
| По числу атомов водорода, способных замещаться атомами металлов | Одноосновные | HNO ₃ , HF, HCl, CH ₃ COOH |
| | Многоосновные (двухосновные, трёхосновные) | H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ |
| По силе (способности диссоциировать на ионы в водном растворе) | Сильные | H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl, HClO ₄ |
| | Слабые | H ₂ S, H ₂ SiO ₃ , CH ₃ COOH |

Основания — сложные вещества, состоящие из атомов металлов и гидроксогрупп OH: гидроксид натрия NaOH, гидроксид железа(II) Fe(OH)₂.

Основания — это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы OH⁻:



Все основания реагируют с кислотами, образуя соль и воду (реакция нейтрализации):



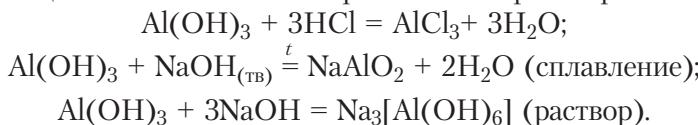
В основе классификации оснований лежат следующие признаки.

1. Число групп OH. По числу групп OH, приходящихся на один атом металла, различают однокислотные (NaOH, KOH, LiOH) и многокислотные (Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Fe(OH)₂) основания.

2. Растворимость в воде. Гидроксиды металлов — твёрдые вещества. Водный раствор аммиака — гидрат аммиака (NH₃ · H₂O) — также обладает основными свойствами и диссоциирует с образованием гидроксид-ионов. Для того чтобы подчеркнуть это свойство, формулу гидрата аммиака часто записывают в привычном для оснований виде — NH₄OH. По растворимости в воде неорганические основания делят на растворимые (щёлочи) и нерастворимые.

Щёлочи — это растворимые в воде основания. К щелочам относят растворимые гидроксиды всех элементов IA-группы и щёлочноземельных металлов: стронция, бария, радия, включая малорастворимый гидроксид кальция.

Амфотерные гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, подобно соответствующим им оксидам, реагируют как с кислотами, так и со щелочами. Взаимодействие со щелочами возможно в расплавах и растворах:



Соли — это сложные вещества, состоящие из атомов металлов и кислотных остатков.

С точки зрения теории электролитической диссоциации солями называют сложные вещества, при диссоциации которых образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков:



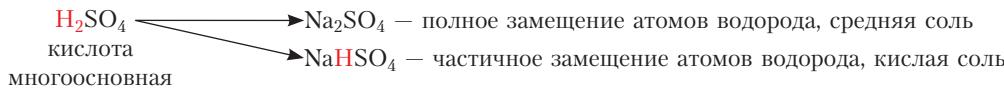
К солям относят также соединения, содержащие ион аммония и кислотный остаток (хлорид аммония NH_4Cl , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.)

В основе систематических названий солей лежат названия кислотного остатка и металла с указанием в скобках римскими цифрами степени окисления атомов металла, если она может иметь разные значения. Например, MgSO_4 — сульфат магния, FeCl_2 — хлорид железа(II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа(III).

В зависимости от полноты замещения атомов водорода в кислотах различают *средние и кислые соли*.

Кислые соли могут образовывать многоосновные кислоты (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S , H_3PO_4) при частичном замещении атомов водорода в их молекулах. Наличие в составе кислой соли атомов водорода отражается в названии, например NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия (питьевая сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат кальция, NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия, NaHSO_4 — гидросульфат натрия.

На следующей схеме показана возможность полного и неполного замещения.



При неполном замещении гидроксогрупп в основании на кислотные остатки образуются основные соли. В качестве примера основных солей можно привести $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Эту соль можно рассматривать как продукт замещения одной группы OH в основании $\text{Al}(\text{OH})_3$ на кислотный остаток NO_3^- .

Отдельную группу солей образуют так называемые комплексные соединения. В курсе химии 11-го класса вы встретитесь с некоторыми из таких соединений: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат натрия, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — гексагидроксоалюминат калия. Они содержат комплексные ионы, которые в химических формулах заключают в квадратные скобки.

Соли, в состав которых входят молекулы воды, называют кристаллогидратами, а вода — кристаллизационной: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный қупорос, или гептагидрат сульфата железа(II)), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль, или декагидрат сульфата натрия).



Из курса органической химии вам известны соли карбоновых кислот (ацетат натрия CH_3COONa , стеарат калия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$) и соли аминов (хлорид метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, гидросульфат фениламмония $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{HSO}_4$).

К основным классам простых неорганических веществ относят металлы и неметаллы, сложных — оксиды, основания, кислоты и соли.

Вопросы, задания, задачи

1. Заполните таблицу, используя формулы веществ: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CaO , H_2SO_4 , SO_3 , CO_2 , NaOH , Na_2SO_4 , HCl , H_2SO_3 , K_3PO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KCl .

| Оксиды | Кислоты | Основания | Соли |
|--------|---------|-----------|------|
| | | | |

2. Выпишите формулы одноосновных кислот: H_3PO_4 , CH_3COOH , HI , H_2S , HNO_2 .

3. Составьте формулы оксидов: а) соответствующих кислотам:

| Кислота | HNO_2 | HNO_3 | H_3PO_4 | H_2CO_3 | H_2SO_4 | H_2SO_3 |
|-----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Кислотный оксид | | | | | | |

б) соответствующих основаниям:

| Основание | LiOH | NaOH | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | $\text{Sr}(\text{OH})_2$ |
|----------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Основный оксид | | | | | | |

4. Назовите вещества, формулы которых: а) Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2S , CuCl_2 , SO_3 , H_2SO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$; б) CO , KOH , MgCl_2 , HNO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

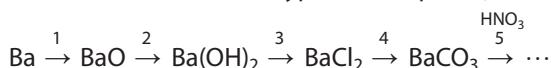
5. Составьте формулы веществ: а) оксид бария, гидроксид железа(III), стеарат калия, сульфат натрия, сульфид кальция, сульфит калия; б) оксид лития, оксид меди(I), гидроксид бария, фосфат кальция, фторид натрия, стеарат кальция.

6. Выберите вещества, реагирующие: а) с соляной кислотой: гидроксид железа(II), оксид углерода(IV), оксид магния, гидроксид бария, хлорид бария; б) с гидроксидом калия: оксид магния, оксид углерода(IV), серная кислота, хлорид натрия, хлорид железа(II). Составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Вычислите и сравните массовую долю натрия в его хлориде и сульфате.

8. Определите элемент X и назовите соединение K_3XO_4 , массовая доля кислорода в котором равна 30,19 %.

9. Назовите вещества в схеме, составьте уравнения реакций согласно схеме:



10. Рассчитайте массовую долю хлора в смеси, в которой массовая доля хлорида калия составляет 67 %, хлорида натрия — 27 %, оксидов кремния и железа — 6 %.



§ 4. Количественные характеристики вещества

Наука начинается с тех пор, как начинают измерять.

Точная наука немыслима без меры.

Д. И. Менделеев

Свойства веществ, которые можно оценить количественно, с помощью чисел, называются *физическими величинами*.

Величины, характеризующие массу частиц вещества (A_r , M_r , m_a) или содержание вещества в смеси (массовая доля ω (в-ва), объёмная доля ϕ (в-ва)), мы рассмотрели в предыдущих параграфах. Некоторые величины (объём V , плотность ρ , масса m) подробно изучались в курсе физики.

В данном параграфе более детально рассмотрим особенности одной из семи основных физических величин Международной системы единиц СИ — **количество вещества**, также известной вам по предыдущим годам изучения химии и физики.

Количество вещества (химическое количество)

Вещества участвуют в химических реакциях в определённых количественных соотношениях.

Чтобы установить взаимосвязь числа взаимодействующих частиц с массой и объёмом, ввели физическую величину — количество вещества.

Количество вещества (химическое количество) — это физическая величина, равная отношению числа структурных единиц, составляющих его порцию, к постоянной Авогадро.

Условное обозначение количества вещества — n , единица величины — 1 моль. Количество вещества характеризует число любых конкретных частиц (атомов, молекул, ионов, формульных единиц) в данной порции.

Моль — это единица количества вещества (химического количества).

1 моль — количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц вещества (атомов, молекул, ионов или формульных единиц).

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — это фундаментальная физическая константа, названная «постоянная Авогадро». Именно столько атомов содержится в порции углерода-12 массой 12 г. Столько же формульных единиц содержится, например, в порции оксида кремния(IV) массой 60 г, численно равной его относительной формульной массе.

Количество вещества в некоторой порции можно рассчитать делением числа всех частиц на число частиц, содержащихся в 1 моль вещества:

$$n = \frac{N}{N_A}.$$

Таким образом, вводя единицу измерения 1 моль, переходим от рассмотрения взаимодействия отдельных частиц к рассмотрению взаимодействия порций веществ.

Молярная масса

Использование единицы измерения количества вещества позволяет взвешивать вещества определёнными порциями количеством 1 моль или несколько молей. Масса одного моля вещества численно равна молярной массе M . Её также можно рассчитать делением массы порции вещества m на его химическое количество (число молей):

$$M = \frac{m}{n}.$$

Таким образом, **молярная масса** — величина, равная отношению массы порции вещества к его химическому количеству.

Размерность молярной массы — кг/моль, но химики чаще пользуются дольной единицей г/моль. Численно молярная масса равна относительной молекулярной (формульной) массе. Справедливо только численное равенство, поскольку речь идёт о разных физических величинах. Молярная масса характеризует порцию вещества, содержащую $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, относительная молекулярная масса — одну частицу (молекулу, формульную единицу и др.). Например, $M_r(\text{CO}_2) = 44$, значит, $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль. Молярная масса зависит как от количественного, так и от качественного состава вещества (рис. 8).

Зная требуемое для химической реакции количество вещества, легко рассчитать его массу по формуле:

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



Рис. 8. Порции веществ количеством 1 моль:
а — жидких, б — твёрдых, в — газообразных

Так, например, для синтеза оксида меди(II) нужен молярная масса $M(\text{CuO}) = 80 \text{ г/моль}$, то масса его порции составляет: $m(\text{CuO}) = M(\text{CuO}) \cdot n(\text{CuO}) = 0,25 \text{ моль} \cdot 80 \text{ г/моль} = 20 \text{ г}$, то есть экспериментатор должен взвесить 20 г оксида меди(II).

Помимо молярной массы, каждое вещество имеет молярный объём V_m , то есть объём вещества количеством 1 моль.

Молярный объём газа V_m — величина, равная отношению объёма данной порции вещества $V(X)$ к его химическому количеству $n(X)$ в этой порции:

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

Молярный объём твёрдых веществ и жидкостей зависит от их плотности. Молярный объём воды, кислоты, металла и соли различен, потому что их плотности тоже отличаются (рис. 8). Молярный объём вещества можно также рассчитать, применив известную формулу $V = \frac{m}{\rho}$:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{m}{\rho \cdot n} = \frac{n \cdot M}{\rho \cdot n} = \frac{M}{\rho},$$

где ρ — плотность вещества.

Например, молярный объём уксусной кислоты:

$$V_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{M(\text{CH}_3\text{COOH})}{\rho(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{60 \text{ г/моль}}{1,05 \text{ г/см}^3} = 57,1 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Рассчитаем молярный объём двух произвольно выбранных газов — азота и метана (при нормальных условиях):

$$V_m(\text{CH}_4) = \frac{16,04 \text{ г/моль}}{0,7168 \text{ г/дм}^3} \approx 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

$$V_m(\text{N}_2) = \frac{28,01 \text{ г/моль}}{1,250 \text{ г/дм}^3} \approx 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Итак, два произвольно выбранных различных газообразных вещества — метан и азот — количеством 1 моль при одинаковых условиях занимают один и тот же объём. Это характерно и для любых других газов. При нормальных условиях молярный объём газа $V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Напомним, что нормальные условия — это температура 0 °C (273 К), давление — 101,325 кПа.

Равенство объёмов разных газов количеством 1 моль, измеряемых в одних и тех же условиях, объясняется одинаковым числом молекул в случае обоих газов и одним и тем же расстоянием между молекулами. В газах, в отличие от жидких и твёрдых веществ, размеры молекул не оказывают значительного влияния на молярный объём.

Систематизируем важнейшие количественные характеристики вещества и их смесей (табл. 3).

Таблица 3. Количественные характеристики вещества, порции вещества и вещества в смеси

| Количественные характеристики | | | | | |
|---|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|---------------------------|
| Вещество | | Порция вещества | | | |
| Величина | Обозначение и единицы измерения | Величина | Обозначение и единицы измерения | | |
| Относительная молекулярная (формульная) масса | M_r | — | Масса | m | кг, г |
| Молярная масса | M | г/моль | Объём | V | м^3 |
| Молярный объём | V_m | $\text{дм}^3/\text{моль}$ | Количество вещества | n | моль |
| Плотность | ρ | $\text{кг}/\text{м}^3$ | Число структурных единиц (частиц) | N | — |
| Массовая доля элемента | ω | —; % | | | |
| Вещество в смеси | | | | | |
| Массовая доля вещества | ω | —; % | Молярная концентрация вещества | c | $\text{моль}/\text{дм}^3$ |
| Объёмная доля вещества | φ | —; % | | | |

Количество вещества (химическое количество) — это физическая величина, равная отношению числа структурных единиц, составляющих его порцию, к постоянной Авогадро.

Количество вещества может быть рассчитано по одной из трёх формул:

$$n = \frac{N}{N_A}, n = \frac{m}{M}, n = \frac{V}{V_m}.$$

Вопросы, задания, задачи

- Назовите физические величины, обозначаемые символами: N , N_A , V , V_m , m , ω , ρ .
- Запишите названия физических величин, для измерения которых предназначено лабораторное оборудование, представленное на рисунке 9.



Рис. 9. Лабораторное оборудование для измерений:

- а — мерный цилиндр, б — мерный стакан, в — весы электронные, г — ареометр, д — весы чашечные, е — линейка.

3. Рассчитайте количество углекислого газа (моль), содержащего $1,505 \cdot 10^{23}$ молекул.

4. Определите, какой объём (н. у.) занимает метан: а) количеством 1,5 моль; б) массой 24 кг.

5. Рассчитайте относительную молекулярную (формульную) массу, молярную массу, число структурных единиц и объём порции вещества массой 15 г, если веществом является: а) уксусная кислота ($\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05 \text{ г}/\text{см}^3$); б) алюминий ($\rho(\text{Al}) = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3$); в) кислород (н. у.); г) хлор (н. у.).

6. Рассчитайте массу молекул O_2 и H_2O в а. е. м., граммах, килограммах.

7. Определите массу смеси, состоящей из 12 моль водорода и 8 моль азота.

8. Определите число всех атомов в оксиде кремния(IV) массой 3 г.

9. Какова масса уксусной кислоты, содержащая столько же атомов, сколько их имеется в углекислом газе массой 704 г?

10. Определите массовую долю углерода в смеси, состоящей из 3 моль углекислого и 5 моль угарного газов.



§ 5. Основные законы химии. Закон постоянства состава вещества. Закон сохранения массы веществ

Фундаментальные законы химии позволяют описывать качественный и количественный состав веществ, а также изменения состава в ходе химических превращений. Без знания этих законов невозможны химический анализ состава вещества, вычисление количеств реагентов для проведения химических реакций в промышленности и в лаборатории, определение выхода продуктов.

Закон постоянства состава вещества

Закон постоянства состава вещества был установлен французским учёным Ж. Прустом в 1801 году.

В современной формулировке закон гласит: *всякое химически чистое вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный состав*, то есть состоит из одних и тех же химических элементов, атомы которых находятся в постоянных для данного вещества количественных соотношениях.

Закон Пруста указывает на то, что состав индивидуального чистого вещества может быть описан определённой химической формулой. Например, каким бы способом ни получали углекислый газ (сжиганием угля, действием кислоты на мрамор, окислением метана), массовая доля углерода в нём составляет 27,27 %, кислорода – 72,73 %; массы углерода и кислорода соотносятся как: $27,27 : 72,73 = 3 : 8$. Соотношение их количеств: $\frac{3}{12} : \frac{8}{16} = 1 : 2$.

Следовательно, в веществе на один атом углерода приходится два атома кислорода, то есть химическая формула CO_2 .

Покажем, как определить формулу вещества в более сложных случаях (пример 1).

Пример 1. В результате анализа органического вещества установили, что массовые доли углерода, водорода и кислорода в нём соответственно равны 44,78 %, 7,46 % и 47,76 %. Определите формулу вещества.

Дано:

$$\omega(\text{C}) = 44,78 \%$$

$$\omega(\text{H}) = 7,46 \%$$

$$\omega(\text{O}) = 47,76 \%$$

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

Решение

Пусть масса порции данного вещества равна 100 г, тогда массы элементов будут равны:

$$m(\text{C}) = 44,78 \text{ г}; m(\text{H}) = 7,46 \text{ г};$$

$$m(\text{O}) = 47,76 \text{ г}, \text{ и их количества:}$$

$$n(C) = \frac{44,78 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 3,73 \text{ моль},$$

$$n(H) = \frac{7,46 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 7,46 \text{ моль},$$

$$n(O) = \frac{47,76 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 2,99 \text{ моль}.$$

Индексы в химической формуле показывают соотношение как отдельных атомов, так и их количеств. Найдём соотношение количеств атомов:

$$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 3,73 \text{ моль} : 7,46 \text{ моль} : 2,99 \text{ моль} = 3,73 : 7,46 : 2,99.$$

Определим индексы x , y и z . Для этого каждое из найденных чисел разделим на наименьшее из них, то есть на 2,99, а затем умножим на 4 для получения целочисленных значений:

$$x : y : z = 1,25 : 2,5 : 1 = 5 : 10 : 4.$$

Следовательно, простейшая формула вещества $C_5H_{10}O_4$.

Ответ: $C_5H_{10}O_4$

Таким образом, знание массовых долей элементов в веществе или их масс в определённой порции вещества позволяет установить формулу вещества.

В случае некоторых веществ немолекулярного строения закон постоянства состава справедлив лишь приблизительно. Их состав может в определённых пределах варьироваться в зависимости от условий синтеза или обработки вещества.



Для веществ немолекулярного строения имеются отклонения от закона, которые не могли быть выявлены в XVII–XIX веках из-за отсутствия точных методов анализа. Так, оксид железа(II) имеет состав в интервале $Fe_{0,89}O$ — $Fe_{0,95}O$, оксид титана(III) — $Ti_2O_{2,6}$ — $Ti_2O_{3,4}$. Одна из причин нарушения состава кроется в дефектах, возникающих при формировании кристаллов немолекулярных веществ. Такие соединения названы нестехиометрическими, или бертолидами, в честь французского химика К. Бертолле. В случае крайне малых отклонений от постоянства состава соотношения атомов в соединениях практически целочисленны, а сами соединения относят к стехиометрическим и называют дальтонидами в честь Дж. Дальтона — одного из основоположников атомно-молекулярного учения (например, хлорид калия, оксид кальция).

Закон сохранения массы веществ

Закон сохранения массы веществ позволяет вычислять массы веществ, вступающих в реакцию или образующихся в результате её протекания.

Напомним, что *процесс превращения одних веществ в другие без изменения общего числа и природы атомов, из которых эти вещества состоят, называют химической реакцией*. Вступающие в химическую реакцию вещества — это *реагенты*, а образующиеся в результате химической реакции вещества — это *продукты*.

Протекание химических реакций подчиняется **закону сохранения массы веществ**: *масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ*.

Действие закона можно показать на следующем примере. Если закрытую колбу с небольшим количеством фосфора взвесить, а затем нагреть, то фосфор загорается ярким пламенем, а колба наполняется белым дымом. Повторное взвешивание показывает, что общая масса колбы с содержимым не изменилась (рис. 10).

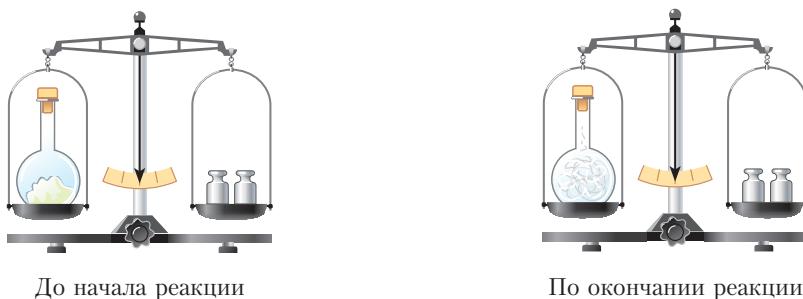


Рис. 10. Опыт, иллюстрирующий закон сохранения массы вещества

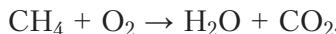
С позиции атомно-молекулярного учения закон можно объяснить тем, что при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают вновь, их общее число остаётся неизменным, а значит, и суммарные массы веществ до и после реакции одинаковы.



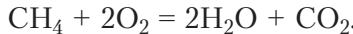
Большой вклад в экспериментальное доказательство закона сохранения массы веществ внесли опыты русского учёного М. В. Ломоносова и французского химика А. Лавуазье (2-я половина XVIII в.) по измерению массы исходных веществ и массы получаемых из них продуктов.

Покажем, как можно использовать закон сохранения массы веществ для количественных расчётов по уравнениям реакций на примере горения метана в кислороде с образованием воды и углекислого газа.

Схема этой реакции:



Перед формулами поставим коэффициенты, которые должны уравнять число атомов реагентов и продуктов:



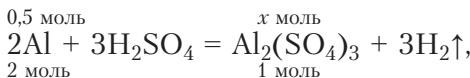
Это уравнение свидетельствует о том, что образование одной молекулы углекислого газа и двух молекул воды происходит, если одна молекула метана прореагирует с двумя молекулами кислорода. Коэффициенты показывают, в каком мольном соотношении реагируют вещества и образуются продукты. Так, из составленного уравнения реакции видно, что если в реакцию вступает 1 моль метана, то на его сжигание расходуется 2 моль кислорода, в результате образуются 2 моль воды и 1 моль углекислого газа.

С учётом этих количественных соотношений можно рассчитать массу (количество, объём) реагентов, необходимых для получения определённого количества продуктов, и наоборот — продуктов по исходным веществам.

Пример 2. Определите массу сульфата алюминия, образовавшегося при полном растворении алюминия массой 13,5 г в разбавленной серной кислоте.

| | |
|--|---|
| <p>Дано:</p> $m(\text{Al}) = 13,5 \text{ г}$ | <p><i>Решение</i></p> $M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}; M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль}.$ |
| $m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = ?$ | <p>Количество алюминия, вступившего в химическую реакцию:</p> $n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{13,5 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль.}$ |

С учётом в уравнении реакции коэффициентов имеем:



$$\text{откуда } x = \frac{1 \cdot 0,5}{2} = 0,25, \text{ то есть } n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,25 \text{ моль.}$$

Масса соли:

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,25 \text{ моль} \cdot 342 \text{ г/моль} = 85,5 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 85,5 \text{ г.}$

Пример 3. При горении магния массой 1,2 г образовался его оксид массой 2 г. Определите объём кислорода (н. у.), израсходованного на горение магния.

Решить такую задачу можно как с помощью уравнения реакции, так и без него. Рассмотрим второй способ.

Дано:

$$m(\text{Mg}) = 1,2 \text{ г}$$

$$m(\text{MgO}) = 2 \text{ г}$$

$$V(\text{O}_2) - ?$$

Решение

Согласно закону сохранения массы веществ, масса образовавшихся веществ равна массе веществ, вступивших в химическую реакцию:
 $m(\text{Mg}) + m(\text{O}_2) = m(\text{MgO}).$

Поэтому масса кислорода равна:

$$m(\text{O}_2) = m(\text{MgO}) - m(\text{Mg}) = 2 \text{ г} - 1,2 \text{ г} = 0,8 \text{ г},$$

а его количество составляет:

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{0,8 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль.}$$

Объём кислорода равен:

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m = 0,025 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 0,56 \text{ дм}^3.$$

Ответ: $V(\text{O}_2) = 0,56 \text{ дм}^3.$

Всякое химически чистое вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный состав.

Вещества немолекулярного строения не всегда имеют постоянный состав.

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ.

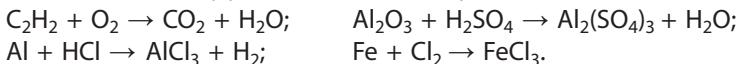
Вопросы, задания, задачи

1. Сформулируйте основные законы химии, описывающие качественный и количественный состав веществ, а также изменения этого состава в ходе химических превращений.

2. В результате реакции разложения карбоната кальция при его прокаливании произошло уменьшение массы твёрдого вещества. Что, кроме массы твёрдого продукта, нужно измерить для подтверждения закона сохранения массы веществ?

3. Как и почему изменяется масса порции железных опилок при их хранении на воздухе?

4. Расставьте коэффициенты в схемах реакций:



5. На электронные весы поставили два стакана, содержащие питьевую воду и соляную кислоту. Затем, сняв стаканы с весов, осторожно пересыпали порошок соды в стакан с кислотой, после чего оба стакана снова поставили на весы. Как изменилось показание на табло весов?

6. Определите массу хлорида железа(III), образовавшегося при горении железа массой 2,8 г в хлоре.

7. Определите объём воздуха (н. у.), который необходим для обжига пирита FeS_2 массой 1,2 кг. Обжиг пирита на воздухе протекает по схеме: $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \uparrow$.

8. Чему равна масса соли, полученной при взаимодействии раствора, содержащего 10 г гидроксида натрия, с раствором, в котором содержится 10 г хлороводорода?

9. Определите химическую формулу вещества, в котором: а) массовые доли железа и кислорода соответственно равны 72,4 % и 27,6 %; б) соотношение масс кальция, азота и кислорода равно 10 : 7 : 24; в) на 1,83 г оксида хлора приходится 0,71 г хлора; г) массовые доли натрия, серы и кислорода равны 0,365, 0,254 и 0,381 соответственно.

10. Смесь оксидов магния и кальция массой 1,04 г растворили в азотной кислоте. При этом образовалась смесь нитратов массой 3,2 г. Вычислите массу каждого из оксидов.



§ 6. Закон Авогадро как один из основных законов химии

Итальянский учёный А. Авогадро в 1811 году сформулировал закон, согласно которому *в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул*. Объяснение этого закона кроется в особенностях газообразного состояния вещества. Как вам известно из курса физики, расстояния между молекулами газов многократно превышают размеры самих молекул. Поэтому объём, занимаемый определённой порцией газа, зависит в основном от этих расстояний, а не от размеров молекул.

Для решения практических задач важны следствия из закона Авогадро.

Следствие первое. *Одинаковое число молекул любого газа при одинаковых давлениях и температуре занимает равный объём.*

Следствие второе. *Молярный объём газов V_m – величина постоянная при неизменных температуре и давлении.*

Математически это записывается так: $V_m = \frac{V(X)}{n(X)} = \text{const.}$

Как было отмечено в § 4 (с. 24), при нормальных условиях молярный объём любого газа равен $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$:

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

Это равенство для разных газов объясняется тем, что вещество количеством 1 моль всегда содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц.

Следствие третье. *Массы одинаковых объёмов двух газов при одинаковых условиях относятся как их молярные массы.*

Покажем это на примере двух произвольных газов одинакового объёма V при одних и тех же условиях. Известно, что $V = \frac{V_m m}{M}$. Поскольку объёмы равны: $V_1 = V_2$, то $\frac{V_m m_1}{M_1} = \frac{V_m m_2}{M_2}$. Сократив обе части уравнения на V_m , получим: $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$.

Отношение $\frac{M_1}{M_2}$ называют *относительной плотностью первого газа по второму* (D): $D = \frac{M_1}{M_2}$.

Знание относительной плотности одного газа X по второму газу Y позволяет определить молярную массу одного из газов, если известна молярная масса другого газа: $M(X) = M(Y) \cdot D_Y(X)$.

Обычно относительную плотность газов веществ определяют по отношению к водороду или по отношению к воздуху.

Пример 1. Определите относительную плотность сернистого газа по водороду и по воздуху.

Решение. Так как молярная масса сернистого газа $M(SO_2) = 64$ г/моль, то его относительная плотность по водороду:

$$D_{H_2}(SO_2) = \frac{M(SO_2)}{M(H_2)} = \frac{64 \text{ г/моль}}{2 \text{ г/моль}} = 32;$$

относительная плотность по воздуху ($M(\text{возд.}) = 29$ г/моль):

$$D_{\text{возд.}}(SO_2) = \frac{M(SO_2)}{M(\text{возд.})} = \frac{64 \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}} = 2,21.$$

Пример 2. Определите молярную массу газообразного углеводорода, если его относительная плотность по воздуху равна 2.

Решение. Исходя из определения относительной плотности газа, запишем: $D_{\text{возд.}}(C_x H_y) = \frac{M(C_x H_y)}{M(\text{возд.})}$. Из этого соотношения следует:

$$M(C_x H_y) = D_{\text{возд.}}(C_x H_y) \cdot M(\text{возд.}) = 2 \cdot 29 \text{ г/моль} = 58 \text{ г/моль.}$$

Относительная плотность газов D , в отличие от их плотностей ρ , является величиной, не зависящей от температуры и давления.

В химических реакциях соблюдается закон сохранения массы, но объём реакционной смеси может существенно изменяться, если химическая реакция протекает между газообразными веществами или газообразные вещества образуются в результате реакции. При этом *объёмы газообразных реагентов и продуктов относятся между собой, как коэффициенты в уравнении соответствующей реакции*. Поясним это на примере реакции окисления аммиака NH_3 кислородом с образованием азота и воды:

| | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------------------|
| Уравнение реакции | $4\text{NH}_{3(\text{г})}$ | + | $3\text{O}_{2(\text{г})}$ | = | $2\text{N}_{2(\text{г})}$ | + | $6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ |
| Количество вещества | 4 моль | | 3 моль | | 2 моль | | 6 моль |
| Объём газообразных веществ | $4 \cdot 22,4 \text{ дм}^3$ | | $3 \cdot 22,4 \text{ дм}^3$ | | $2 \cdot 22,4 \text{ дм}^3$ | | |
| Соотношение объёмов веществ | 4 | | 3 | | 2 | | |

Соотношение объёмов газообразных исходных веществ и продуктов (н. у.) реакции равно:

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

Итак, *отношение объёмов газообразных веществ равно отношению коэффициентов перед их формулами в уравнении реакции*. Например, если объёмы вступающих в реакцию аммиака и кислорода равны соответственно 4 м^3 и 3 м^3 , то в результате реакции образуется азот объёмом 2 м^3 .

Применим полученный вывод для решения расчётных задач.

Пример 3. Определите объём (н. у.) кислорода, который необходим для полного сгорания бутана объёмом 10 м^3 (н. у.).

Дано:

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 10 \text{ м}^3$$

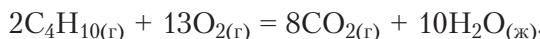
$$V(\text{O}_2) - ?$$

Решение

Так как и бутан, и кислород — газообразные вещества (н. у.), то для нахождения объёма кислорода можно воспользоваться объёмными отношениями газов.

Это позволит решить задачу без пересчёта объёмов газов на количество вещества и не потребует перевода единиц измерения объёмов.

1. Составим уравнение реакции:



2. Определим объёмные соотношения бутана и кислорода согласно уравнению реакции: на 2 моль бутана необходимо 13 моль кислорода, то есть их объёмные соотношения 2 : 13:

$$\frac{V(\text{C}_4\text{H}_{10})}{V(\text{O}_2)} = \frac{2}{13} \text{ или } \frac{10 \text{ м}^3}{V(\text{O}_2)} = \frac{2}{13}, \text{ откуда находим: } V(\text{O}_2) = \frac{10 \text{ м}^3 \cdot 13}{2} = 65 \text{ м}^3.$$

Удобным является и привычный способ оформления решения:

$$\frac{10 \text{ м}^3}{2} \text{ : } \frac{x \text{ м}^3}{13} = 8\text{CO}_{2(\text{г})} + 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \text{ откуда: } x = \frac{10 \text{ м}^3 \cdot 13}{2} = 65 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V(\text{O}_2) = 65 \text{ м}^3$.

Пример 4. На полное сгорание 2 дм³ некоторого углеводорода потребовалось 9 дм³ кислорода. При этом образовалось 6 дм³ углекислого газа. Определите молекулярную формулу углеводорода. Измерения объёмов проводили при одинаковых условиях.

Дано:

$$V(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \text{ дм}^3$$

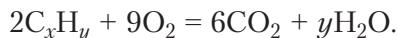
$$V(\text{O}_2) = 9 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{CO}_2) = 6 \text{ дм}^3$$

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

Решение

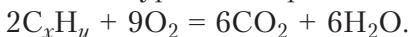
Условно представим формулу искомого углеводорода как C_xH_y . Составим уравнение реакции горения углеводорода, расставив коэффициенты в соответствии с экспериментальными данными об объёмах газов:



Коэффициенты в нём относятся как объёмы соответствующих газообразных реагентов. С учётом равенства числа атомов кислорода, вступивших в реакцию, числу атомов, входящих в продукты реакции, имеем:

$$9 \cdot 2 = 6 \cdot 2 + y \cdot 1, \text{ откуда } y = 6.$$

Запишем уравнение реакции со всеми коэффициентами:



Анализ этого уравнения указывает на то, что $x = 3$, молекулярная формула углеводорода — C_3H_6 .

Ответ: C_3H_6 .

Основным законом химии, характеризующим газообразное вещество, является закон Авогадро: в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Вопросы, задания, задачи

1. Объясните сущность закона Авогадро.
2. Почему а) молярный объём газа зависит от его температуры и давления; б) относительная плотность двух газов не зависит от температуры и давления?
3. Определите относительную плотность газов: а) метана по водороду; б) пропана по гелию; в) хлора по воздуху; г) аммиака по водороду.
4. Определите молярную массу газа, относительная плотность которого по гелию равна 7,5. Какие из газов удовлетворяют условию задачи: N_2 , NO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O ?
5. Относительная плотность первого газа по второму равна 0,53. Какой из газов имеет большую молярную массу?
6. Какой объём кислорода (н. у.) необходим для полного сжигания этана объёмом 100 м³? Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для этих целей? Решите задачу, используя объёмные отношения газов.
7. Определите объём воздуха (н. у.), который необходим для полного сжигания бутана C_4H_{10} массой 10 кг.
8. Смешали 10 м³ азота и 20 м³ водорода (н. у.). Определите относительную плотность по водороду образовавшейся смеси.
9. Установите химическую формулу углеводорода, в котором массовая доля углерода составляет 82,76 %, относительная плотность углеводорода по воздуху равна 2.
10. При сжигании органического вещества массой 6,9 г образовались оксид углерода(IV) массой 13,2 г и вода массой 8,1 г. Определите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 1,586.



§ 6.1

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Изучая материал второй главы, вы углубите знания о составе атомного ядра и явлении радиоактивности, о состоянии электронов в атоме, расширите представления об атомной орбитали, энергетических уровнях и подуровнях. Освоение этого материала позволит вам объяснять и характеризовать закономерности изменения свойств атомов химических элементов и образуемых ими веществ по группам и периодам периодической системы.

Важнейшие понятия темы: относительная атомная масса, изотопы, радиоактивность, орбиталь, энергетический уровень, подуровень, формула электронной конфигурации, электронно-графическая схема, радиус атома, электроотрицательность, амфoterность, периодическая система химических элементов (период, группа).

§ 7. Строение атома

Одно из наиболее ранних утверждений об атомах как неделимых частицах вещества содержится в трудах древнегреческого учёного Демокрита (V–IV вв. до н. э.). Лишь в конце XIX века благодаря ряду научных открытий в области физики стало понятно, что атом имеет сложное строение.

В 1911 году Э. Резерфорд на основании экспериментальных данных предложил ядерную (планетарную) модель строения атома. В этой модели атом рассматривался как своеобразная «солнечная система», в центре которой находится положительно заряженное ядро, а вокруг ядра по своим орбитам движутся электроны.

Дальнейшие исследования физиков показали, что ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. Нейtron не имеет заряда, а протон несёт положительный заряд, равный величине заряду электрона. Число протонов в ядре определяет его заряд по абсолютной величине и порядковый номер элемента (рис. 11).



Доказательствами сложного строения атома послужили открытия фотоэффекта (А. Г. Столетов, 1889), радиоактивности (А. Беккерель, М. Склодовская-Кюри, 1896–1899 гг.), катодных лучей (Дж. Томсон, 1897), эксперименты по определению природы α -частиц (Э. Резерфорд, 1899–1900).

Исследования природы частиц, входящих в состав атомов, были дополнены представлениями квантовой механики, развивавшимися М. Планком А. Эйнштейном, Н. Бором, Луи де Б्रойлем, В. Гейзенбергом, Э. Шрёдингером.

Если заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, принять за 1, то заряд ядра любого атома будет численно равен порядковому номеру Z соответствующего химического элемента или числу протонов в ядре. В таком случае заряд ядра выражен в единицах элементарного заряда. Это безразмерная величина, как и относительная атомная масса. Например, уран — химический элемент с порядковым номером 92. Заряд его ядра в относительных единицах равен 92.

Суммарное число протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре называется *массовым числом* (A):

$$A = Z + N.$$

Массовое число A имеет только целочисленные значения.

Атом в свободном состоянии является электронейтральной частицей. Следовательно, число протонов в ядре атома равно числу электронов. Важнейшие характеристики протонов, нейтронов и электронов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Важнейшие характеристики протонов, нейтронов, электронов

| Характеристики | Ядро | | Оболочка |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | Протон | Нейtron | Электрон |
| Символ | p | n | e^- |
| Масса, кг | $\approx 1,673 \cdot 10^{-27}$ | $\approx 1,675 \cdot 10^{-27}$ | $\approx 9,109 \cdot 10^{-31}$ |
| Масса, а. е. м. | $1,0073 \approx 1$ | $1,0087 \approx 1$ | $0,0005 \approx 0$ |
| Электрический заряд, Кл | $\approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ | 0 | $\approx -1,602 \cdot 10^{-19}$ |
| Электрический заряд в единицах элементарного заряда | +1 | 0 | -1 |
| Обозначение в уравнениях ядерных реакций | ${}_1^1 p$ | ${}_0^1 n$ | ${}_{-1}^0 e$ |

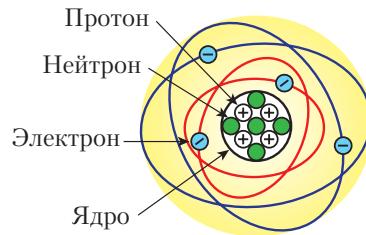


Рис. 11. Планетарная модель атома бериллия

Массу ядра (m_z) можно приблизительно определить, суммируя массы всех протонов (Zm_p) и нейтронов (Nm_n), из которых оно состоит.

Точное значение массы ядра немного меньше этой суммы:

$$m_z < Zm_p + Nm_n.$$

Например, масса ядра нуклида кислород-16 равна 15,995. Разница объясняется выделением колоссальной энергии при образовании ядра из протонов и нейтронов. Именно из-за выделения этой энергии, называемой энергией связи (ΔE), происходит потеря общей массы. Энергия связи в ядре в миллионы раз превышает прочность химической связи, поэтому ядра атомов в химических реакциях не разрушаются.



В курсе физики 11-го класса вы научитесь рассчитывать «дефект массы» и энергию связи, исходя из равенства $\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$, где c — скорость света в вакууме.

При образовании из протонов и нейтронов 1 моль атомов гелия, в ядрах которых содержится по два протона и по два нейтрона, выделяется $2,73 \cdot 10^{12}$ Дж энергии. Для сравнения: при образовании очень прочной тройной химической связи в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$ выделяется энергия $9,45 \cdot 10^5$ Дж/моль, то есть почти в 3 миллиона раз меньше.

Число нейтронов в ядрах атомов одного и того же химического элемента может варьироваться в небольших пределах.

Длительное время считали, что химический элемент — это вид атомов с определённой массой. Однако в 1913 году было установлено, что у одного и того же химического элемента могут быть атомы, различающиеся по массе. Такие разновидности атомов назвали **изотопами**.

Изотопы — это атомы, относящиеся к одному химическому элементу, но отличающиеся по массе. Их ядра состоят из одинакового числа протонов, но разного числа нейтронов.

Кроме понятия изотопа существует понятие **нуклид**.

Вид атомов с определённым количеством протонов и нейтронов в ядре называют **нуклидом** (от лат. *nucleus* — ядро). Совокупность атомов, в ядрах которых содержится одинаковое число протонов, относят к одному химическому элементу, то есть все атомы одного химического элемента имеют одинаковый заряд ядра.

Нуклиды принято обозначать ${}_Z^A\mathcal{E}$, где \mathcal{E} — символ химического элемента, Z — число протонов в ядре (атомный номер элемента), A — массовое число, равное суммарному числу протонов и нейтронов в ядре. Например, ${}_6^{12}\text{C}$, ${}_2^4\text{He}$, ${}_{17}^{35}\text{Cl}$.

Большинство химических элементов в природе существует в виде нескольких нуклидов. Так, у кремния три стабильных нуклида, а у олова их десять.



В настоящее время для 118 элементов известно более 3400 нуклидов.

Например, существующие в природе нуклиды ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$ и ${}_1^3\text{H}$ — изотопы водорода, так как принадлежат одному и тому же химическому элементу, но различаются числом нейтронов в ядре атома (рис. 12). Их называют водород-1, или протий (H), водород-2, или дейтерий (D), водород-3, или тритий (T). Массы атомов водорода-1, водорода-2 и водорода-3 равны 1,008, 2,014 и 3,016 а. е. м., или приблизительно 1, 2 и 3 а. е. м.

Вещества, содержащие различные изотопы, практически не отличаются химическими свойствами, но имеют различия в некоторых физических свойствах. Например, вода H_2O , в состав молекул которой входит протий, замерзает при 0 °С. В то же время вода, состоящая из молекул D_2O , замерзает при 3,81 °С, а из молекул T_2O — при 4,48 °С.

Значение атомных масс изотопов и их относительное содержание определяют методом масс-спектроскопии. Именно с учётом значений атомных масс изотопов и их доли в природе вычисляют *относительную атомную массу* химических элементов.

Уточним определение, приведённое ранее на с. 7. Относительная атомная масса химического элемента — физическая величина, равная отношению *усреднённой массы атомов элемента* к $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода-12 (^{12}C). Теперь становится понятным, что подразумевается под термином «усреднённая масса» атомов элемента. Её можно рассчитать, имея сведения о точном значении массы и распространённости изотопов элемента. Покажем этот расчёт на следующем примере.

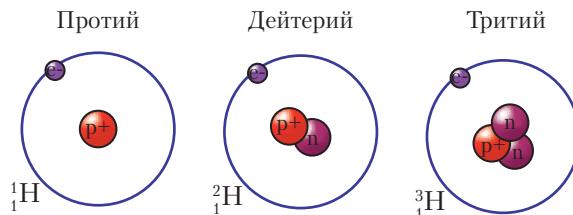


Рис. 12. Схема строения изотопов водорода

Пример 1. Известно, что химический элемент кислород в природе представлен тремя изотопами: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$ и $^{18}_8\text{O}$. Их относительные атомные массы соответственно равны 15,995, 16,999 и 17,999. В изотопной смеси на долю атомов кислорода-16 приходится 99,757 %, кислорода-17 – 0,038 %, а кислорода-18 – 0,205 %. Рассчитайте относительную атомную массу элемента кислорода.

Решение. Для наглядности расчёта выделим 100 000 атомов этой изотопной смеси. Тогда в ней будет 99 757 атомов кислорода-16, всего лишь 38 атомов кислорода-17 и 205 атомов кислорода-18. Для определения среднего значения относительной атомной массы кислорода, очевидно, надо сложить массы всех атомов и разделить на число этих атомов:

$$A_r(\text{O}) = \frac{15,995 \cdot 99\,757 + 16,999 \cdot 38 + 17,999 \cdot 205}{100\,000} = 15,999.$$

Полученное значение совпадает с тем, что приведено в периодической системе.

Относительная атомная масса химического элемента – это усреднённое значение относительных атомных масс его изотопов с учётом их распространённости.

Следует помнить, что каждому *нуклиду* присуще определённое *массовое число*. Нельзя говорить о массовом числе *химического элемента*, так как в природе у одного и того же химического элемента может быть несколько изотопов.

Небольшие различия физических свойств веществ, включающих разные изотопы одного и того же элемента, приводят к тому, что изотопный состав вещества зависит от способа его получения и существования. Например, сахароза свекловичного сахара содержит меньше нуклида ^{13}C , чем сахароза, выделенная из сахарного тростника. Такие различия нередко позволяют определить происхождение вещества. Сведения об изотопном составе веществ используются в геологии, медицинской диагностике, криминалистике, для контроля состояния окружающей среды.



В природе 21 химический элемент существует в виде лишь одного стабильного нуклида. К ним относятся Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Pa. Их относительные атомные массы в периодической системе указаны с точностью, значительно большей, чем для элементов, существующих в виде смеси изотопов.

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. Относительный заряд ядра определяется числом содержащихся в нём протонов и равен порядковому номеру соответствующего химического элемента.

Изотопы — это атомы одного и того же химического элемента, ядра которых состоят из одинакового числа протонов, но разного числа нейтронов.

Относительная атомная масса химического элемента — это усреднённое значение относительных атомных масс его изотопов с учётом распространённости изотопов элемента.

Вопросы, задания, задачи

- Назовите: а) частицы, входящие в состав атома; б) нуклид, который не содержит нейтронов.
- Приведите обозначения нуклидов хлор-35 и хлор-37, йод-127 и йод-131 в виде $\frac{A}{Z}\text{Э}$.
- Используя данные таблицы 4, сравните характеристики: а) протона и нейтрона; б) протона и электрона.
- Ответьте на вопросы: а) почему в результате химических реакций не происходит превращения одних элементов в другие; б) какая атомная масса химических элементов указана в периодической системе — относительная или абсолютная; в) почему масса ядра меньше суммарной массы протонов и нейтронов, составляющих ядро?
- Определите число протонов и нейтронов в ядрах изотопов углерода с массовыми числами 12, 13 и 14.
- Укажите число электронов в следующих атомах и ионах: H^- , H^+ , He , Au , Ca^{2+} .
- Определите, сколько разновидностей молекул воды может образоваться из кислорода и водорода, если имеется смесь атомов водорода и кислорода, включающая нуклиды: ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$, ${}_8^{16}\text{O}$, ${}_8^{17}\text{O}$, ${}_8^{18}\text{O}$.
- Сопоставьте состав нуклидов ${}^{40}\text{Ar}$, ${}^{40}\text{K}$, ${}^{40}\text{Ca}$, а также ${}^3\text{H}$, ${}^3\text{He}$ и ${}^{14}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$. Можно ли однозначно установить принадлежность атома к определённому элементу только на основании величины его массового числа?
- Рассчитайте относительную атомную массу природной меди, если известно, что она состоит из двух изотопов ${}^{63}\text{Cu}$ (69 %) и ${}^{65}\text{Cu}$ (31 %), причём $A_r({}^{63}\text{Cu}) = 62,93$, $A_r({}^{65}\text{Cu}) = 64,93$. Ответ проверьте по периодической системе Менделеева.
- Известно, что химический элемент углерод в природе представлен двумя стабильными изотопами углерод-12 и углерод-13, относительные атомные массы которых соответственно равны 12,000000 и 13,003355. На долю атомов углерода-12 приходится 98,90 %, а на долю атомов углерода-13 — 1,10 %. Рассчитайте относительную атомную массу углерода и сопоставьте полученное значение с тем, что приведено в периодической системе.



§ 8. Явление радиоактивности

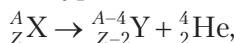
В 1896 году А. Беккерель, изучая соли урана, обнаружил, что они испускают неизвестное ранее излучение. Это явление получило название **радиоактивности**.

Радиоактивность (или радиоактивный распад) — это самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер одних химических элементов в ядра других элементов, сопровождающееся испусканием частиц высокой энергии, а также жёстким электромагнитным излучением.

Такое превращение не является химической реакцией.

В зависимости от природы испускаемых частиц различают несколько видов радиоактивного распада атомных ядер. Подробно их изучает ядерная физика. Мы рассмотрим два из них — α - и β -распад.

Альфа-распад сопровождается испусканием α -частиц — положительно заряженных ядер гелия, содержащих два протона и два нейтрона: ${}_{2}^{4}\text{He}$. Этот распад можно представить в виде уравнения ядерной реакции:

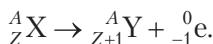


где X — неустойчивое ядро с атомным номером Z и массовым числом A; Y — образовавшееся ядро, атомный номер которого на 2 единицы, а массовое число — на 4 единицы меньше, чем у исходного ядра. Примером такого распада является распад радия-226 с образованием газообразных радона-222 и гелия-4:

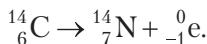


При составлении уравнений ядерных реакций следует учитывать, что сумма зарядов (Z) и сумма массовых чисел (A) в обеих частях уравнения должны быть равны.

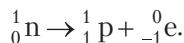
Бета-распад связан с испусканием ядром β -частицы — электрона (${}_{-1}^0\text{e}$). При этом заряд нового ядра увеличивается на единицу, а его массовое число A не изменяется:



Например, при β -распаде углерода-14 образуется азот-14:



Электроны возникают при распаде нейтрона (${}_{0}^1\text{n}$) на электрон (${}_{-1}^0\text{e}$) и протон (${}_{1}^1\text{p}$):



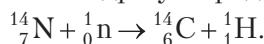
Часто радиоактивные превращения сопровождаются **гамма-излучением**. Оно представляет собой жёсткое электромагнитное излучение с длиной волны $10^{-10} - 10^{-13}$ м.

Стабильные и радиоактивные нуклиды

Причиной радиоактивности является неустойчивость атомных ядер ряда химических элементов. Неустойчивые нуклиды называются *радиоактивными нуклидами*, или *радионуклидами*. Радиоактивные нуклиды отличаются от стабильных соотношением протонов и нейтронов в ядре и энергией их связи.

Любой химический элемент имеет как стабильные, так и радиоактивные нуклиды. Для некоторых элементов известны только радионуклиды. К ним относятся все элементы периодической системы начиная с висмута, а также технеций Tс и прометий Рт.

В природе обнаружено 84 радионуклида. Их называют *естественными*, или *природными, радионуклидами*. К ним относятся радионуклиды, которые сохранились с момента образования Земли, а также те, которые возникают в постоянно протекающих ядерных реакциях. Эти реакции связаны либо с распадом уже существующих радионуклидов, либо со взаимодействием между высокогенергетическими космическими частицами и ядрами атомов, присутствующих в атмосфере. Например, в граните содержится радионуклид уран-238, распад которого приводит к образованию радионуклида радон-222. В атмосфере под действием частиц, летящих из космоса (поток нейтронов и др.), образуются радиоактивные ядра углерода-14:



К наиболее распространённым природным радионуклидам относятся уран-238, уран-235, торий-232 и калий-40.

В окружающей среде присутствует и значительная часть *искусственных радионуклидов*. Их ещё называют *техногенными радионуклидами*, так как они образовались в результате работы предприятий атомной промышленности и проведения испытаний ядерного оружия в 40–80-е годы XX века, а также из-за небрежной работы с радиоактивными источниками в других отраслях промышленности.

Устойчивость радионуклидов характеризуется *периодом полураспада*. *Период полураспада – это время, в течение которого распадается половина исходного количества ядер радиоактивного элемента*.

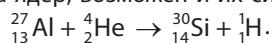
Например, период полураспада йода-131 ($T_{1/2}$) равен 8,04 суток, а периоды полураспада цезия-137 и стронция-90 составляют около 30 лет. При этом во все не значит, что через 60 лет радиоактивных цезия и стронция не останется. Если посчитать, то к этому времени сохранится четвёртая часть, и даже через 180 лет останется около 1,5 % от их первоначального количества.

В результате аварии на Чернобыльской атомной электростанции 26 апреля 1986 года в окружающую среду были выброшены радиоактивные нуклиды 37 химических элементов. Их повышенное содержание сделало часть территории нашей страны непригодной для проживания. В настоящее время

Республика Беларусь продолжает преодолевать последствия чернобыльской катастрофы. Ведущую роль в этой работе играют химики. Они осуществляют мониторинг загрязнённых территорий, участвуют в разработке проектов по их очистке и восстановлению, ищут способы снижения содержания опасных радионуклидов в сельскохозяйственной продукции.



Кроме радиоактивного распада ядер, возможен и их синтез. Например:



Знание механизма и закономерностей протекания ядерных превращений позволяет осуществлять направленный синтез химических элементов. Все элементы с порядковыми номерами больше 92 получены искусственным путём.

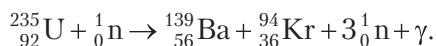
В результате ядерных реакций происходит синтез химических элементов на Солнце и других звёздах. Ядерные реакции синтеза элементов на Солнце — источник энергии звезды и жизни на Земле.

Использование радионуклидов

Распад радиоактивных атомных ядер сопровождается выделением огромного количества энергии. Человечество научилось управлять распадом радионуклидов, а выделяющуюся при этом энергию использовать в своих интересах.

На атомных электростанциях энергия, выделяющаяся при делении ядер урана, преобразуется сначала в тепловую, а затем в электрическую энергию (рис. 13).

Процесс деления радиоактивных ядер урана-235 под действием нейтронов можно представить в виде уравнения:



Образующиеся нейтроны вызывают деление новых ядер урана-235 по цепному механизму.

Действие ядерного оружия основано на мгновенном выделении огромного количества энергии при делении ядер урана или плутония.



При полном делении 1 кг урана-235 выделяется около $7,7 \cdot 10^{13}$ Дж энергии, что эквивалентно теплоте сгорания около 3000 т высококачественного каменного угля.

В 32 странах мира функционирует около 200 атомных электростанций, обеспечивающих приблизительно 20 % от общего количества, потребляемой этими странами электроэнергии.



Рис. 13. Белорусская АЭС

Радионуклиды используют в медицинской диагностике и для лечения некоторых заболеваний.

Радиационная безопасность



В процессе распада атомных ядер или, наоборот, их синтеза происходит выброс протонов, нейтронов, электронов, сопровождающийся гамма-излучением. Этот процесс называют радиоактивным излучением, или радиацией. Его *природные источники* — это солнечная радиация и космическое излучение, а также радиоактивные вещества, находящиеся в земной коре, окружающих нас объектах, воде, воздухе и постепенно проникающие в организм человека и животных.

Существуют и *техногенные источники* радиоактивности, созданные человеком или спровоцированные его деятельностью. Негативные примеры образования таких источников — испытание ядерного оружия, захоронение радиоактивных отходов, ошибки при эксплуатации атомных электростанций, приводящие к катастрофам.

Воздействие значительных доз внешнего радиационного излучения на организм человека может вызвать тяжёлые заболевания. Ещё большую опасность представляет попадание радионуклидов в организм человека через органы дыхания, с пищей и водой (рис. 14). Излучение радионуклидов поражает отдельные клетки, блокирует синтез либо повреждает ДНК. Наибольшую опасность для человека представляют радионуклиды: ^{210}Po , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{235}U , ^{222}Rn .

Так, щитовидная железа ответственна за выработку гормонов, участвующих в обменных процессах в организме. Для

normalного её функционирования необходим йод. Попадая в организм, радиоактивный йод-131 накапливается в щитовидной железе, вызывает сильнейшее облучение и приводит к образованию раковых опухолей. Чтобы уменьшить опасность такого воздействия, рекомендуется принимать препараты нерадиоактивного йода (КІ).

Радионуклид стронций-90 является химическим аналогом кальция, поэтому откладывается вместо кальция в костной ткани, вызывая поражение клеток костного мозга. Одна из мер профилактики такого заболевания на территориях, загрязнённых

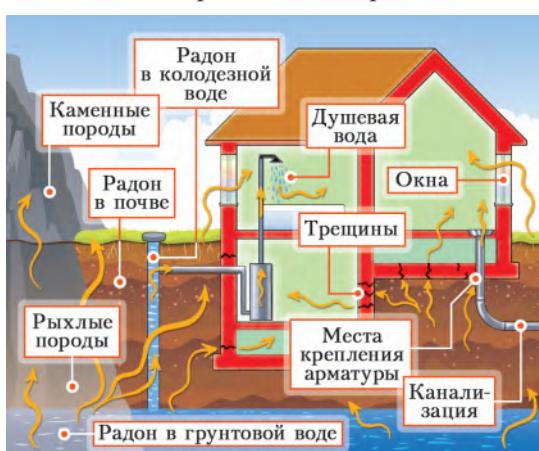


Рис. 14. Пути проникновения радиоактивного радона в жилые помещения

стронцием-90, — это известкование почвы. Поступление нерадиоактивного кальция приводит к снижению количества стронция-90 не только в растениях, но и в организме животных и человека, употребляющих эти растения.



Радон является вторым по частоте (после курения) фактором, вызывающим рак лёгких. Он естественным образом выделяется из недр Земли и накапливается в подвальных помещениях. Оттуда по вентиляционным шахтам он проникает в жилые помещения (рис. 14). Чтобы уменьшить его содержание, а следовательно, и воздействие, необходимо хорошо проветривать помещения.

Радиоактивность (или радиоактивный распад) — это самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер одних химических элементов в ядра других элементов, сопровождающееся испусканием частиц высокой энергии, а также жёстким электромагнитным излучением.

Радиоактивный распад атомных ядер происходит с испусканием а-частиц (ядер гелия), β-частиц (электронов) и γ-лучей.

Вид атомов, подверженных радиоактивному распаду, называют радионуклидами.

Радиоактивные нуклиды используют в атомной энергетике, медицине, научных исследованиях и в военных целях.

Вопросы, задания, задачи

- Что такое радиоактивность? Назовите виды радиоактивного распада.
- Укажите характеристики а- и β-частиц, руководствуясь таблицей 4 на с. 37.
- Назовите источники естественной радиоактивности.
- Какую радиационную опасность для человека представляет нахождение в подвальных и непроветриваемых помещениях?
- Сравните состав ядер нуклидов ^{131}I и ^{127}I , ^{137}Cs и ^{133}Cs , ^{90}Sr и ^{88}Sr .
- Составьте уравнения ядерных реакций:



7. Радионуклиды ^{210}Po , ^{235}U , ^{222}Rn подвергаются α-распаду, а радионуклиды ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs — β-распаду. Составьте уравнения реакций их распада и назовите продукты.

8. Массовая доля калия в теле человека составляет 0,25 %. Из всего количества атомов калия на долю калия-40 приходится 0,0117 %. Рассчитайте число радиоактивных атомов ^{40}K в организме человека, масса которого — 60 кг.

9. Первой искусственной ядерной реакцией, которую осуществил Э. Резерфорд в 1919 году, была реакция взаимодействия атомов азота-14 с α-частицами. В ходе реакции образуется атом некоторого элемента и выделяется протон. Определите этот элемент.

10. Средняя энергия, которая выделяется при распаде одного ядра урана-235, равна $3,24 \cdot 10^{-11}$ Дж. Рассчитайте значение энергии, которая выделится при распаде урана-235: а) количеством 1 моль; б) массой 1 кг.



§ 9. Состояние электрона в атоме

Развитие квантовой механики в 20-х годах XX века привело к коренному пересмотру фундаментальных понятий теории строения атома. Исследование свойств электрона показало, что ему присущи свойства как частицы, так и волн. Электрон как частица характеризуется массой и электрическим зарядом, как волна — длиной волны, которая зависит от скорости движения электрона. Этую двойственность свойств электрона назвали *корпускулярно-волновым дуализмом*.

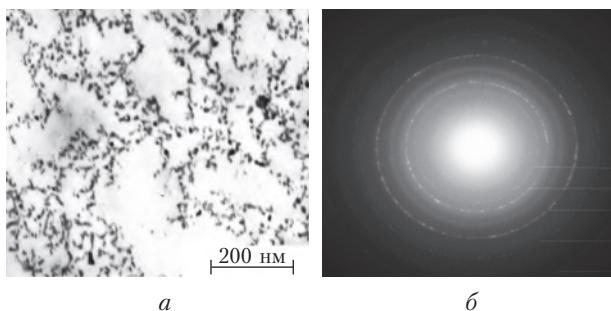


Рис. 15. Плёнка, состоящая из наночастиц Au и SnO₂: а — изображение, б — дифракционная картина.

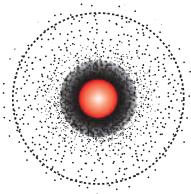
Фотографии получены методами, основанными на использовании волновых свойств электронов

В настоящее время волновые свойства электрона используются в электронной и атомно-силовой микроскопии, позволяющей рассматривать различные объекты (размером порядка 10⁻⁹ м) с увеличением в сотни тысяч раз (рис. 15). Без этих методов было бы невозможным появление нанотехнологий.

С точки зрения квантовой механики для электрона нельзя одновременно точно опре-

делить его координату и скорость, а следовательно, невозможно проследить *траекторию* движения электрона в атоме, поэтому говорят о *вероятности* нахождения электрона в определённой области пространства около ядра. Её ограничивают условной поверхностью, охватывающей примерно 90 % объёма, в котором наиболее велика вероятность нахождения данного электрона (рис. 16). Такую область окольоядерного пространства называют *атомной электронной орбиталью*, или просто *атомной орбиталью*.

Рис. 16.
Электронное
облако атома
водорода



Каждому электрону в атоме соответствует своя **атомная орбиталь**, которая характеризуется определёнными значениями энергии, формой и размером электронного облака.

За условный *размер* атомной s-орбитали принимают диаметр облака, в котором вероятность нахождения данного электрона составляет примерно 90 % (см. пунктирную линию на рис. 16).

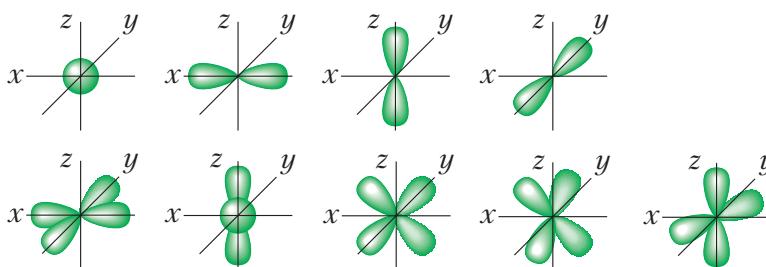


Рис. 17. Форма электронных облаков s -, p -орбиталей (верхняя строка) и d -орбиталей (нижняя строка)

По форме электронного облака различают s -, p -, d - и f -орбитали. s -Орбитали имеют форму сферы, p – форму гантели, d и f – более сложную форму (рис. 17).



Согласно основному принципу квантовой механики, электрон в атоме может принимать только определённые значения энергии, а другие значения запрещены. В этом случае говорят, что **энергия электрона квантована**, то есть имеет дискретный набор значений. Для наглядного представления состояний электронов в атоме используют энергетическую диаграмму (рис. 18). Проанализируем этот рисунок. Из рисунка следует, что электроны в атоме распределены по энергетическим уровням и подуровням.

Энергетические уровни (или электронные слои, с которыми вы ознакомились, изучая химию в 9-м классе) обозначают числом n . Это число имеет только целочисленные значения: 1, 2, 3, ... Каждому значению n соответствует определённое значение энергии электрона. Энергия может изменяться только скачкообразно. Самый низкий энергетический уровень ($n = 1$) соответствует минимально возможной энергии электрона. Находящиеся на этом уровне электроны наиболее сильно связаны с ядром. Чем больше n , слабее его связь с ядром, больше размер электронного облака, тем больше энергия электрона. При $n = \infty$ электрон теряет связь с ядром и считается свободным.

Вам уже известно, что число электронов на энергетических уровнях различно. Так, на первом энергетическом уровне может быть не более 2, на втором – не более 8, на третьем – не более 18 электронов.

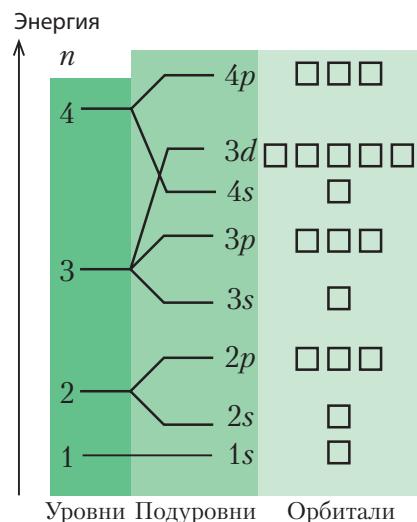


Рис. 18. Схема распределения атомных орбиталей по энергии (энергетическая диаграмма)

Число электронов, которое может вместить определённый уровень, можно вычислить по формуле:

$$N(e^-) = 2n^2.$$

Электроны, находящиеся на одном энергетическом уровне, образуют *электронную оболочку*, или *слой*. Высшую по энергии электронную оболочку называют *внешней*. На ней расположены электроны, которые слабее всего связаны с ядром и поэтому способны участвовать в образовании химических связей. Их называют *валентными*.

В многоэлектронных атомах энергетические уровни расщепляются на *энергетические подуровни* (табл. 5). На первом уровне ($n = 1$) есть только один подуровень — $1s$, на втором ($n = 2$) — два подуровня ($2s$ и $2p$), на третьем — их три ($3s$, $3p$ и $3d$).

Таблица 5. Распределение электронов в атоме по уровням, подуровням, орбиталям

| Энергетический уровень, n | Подуровень | Число атомных орбиталей | Максимальное число электронов на подуровне | Максимальное число электронов на энергетическом уровне ($N(e^-) = 2n^2$) |
|-----------------------------|------------|-------------------------|--|--|
| 1 | $1s$ | 1 | 2 | 2 |
| 2 | $2s$ | 1 | 2 | 8 |
| | $2p$ | 3 | 6 | |
| 3 | $3s$ | 1 | 2 | 18 |
| | $3p$ | 3 | 6 | |
| | $3d$ | 5 | 10 | |

Атомные орбитали, порядок их заполнения электронами

На энергетической диаграмме атомные орбитали изображены в виде клеток (ячеек): \square (рис. 18). На каждом энергетическом подуровне может находиться только определённое число одинаковых по энергии атомных орбиталей: на любом *s-подуровне* — одна \square , на *p* — три $\square\square\square$, на *d* — пять $\square\square\square\square\square$.

Как вам уже известно, на каждой атомной орбитали может разместиться не более двух электронов:  , причём электроны должны отличаться своими спинами. Спин условно характеризует вращение электрона вокруг собственной оси по часовой стрелке или против неё. Эти различия у электронов на схеме изображают стрелками, направленными в противоположные стороны. Если на орбитали находится один электрон  , его называют неспаренным, а атомную орбиталь — наполовину заполненной. Если на орбитали два электрона  , то электроны называют спаренными, а орбиталь — заполненной. Атомную орбиталь без электронов называют вакантной, или свободной  .

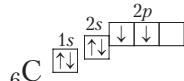
Вместимость энергетических уровней показана в таблице 5.

Вам известны три способа изображения распределения электронов в атоме:

1) в виде электронных схем (показывают распределение электронов только по энергетическим уровням), например для углерода $_6\text{C}$ 2e^- , 4e^- ;

2) в виде формулы *электронной конфигурации* (показывают распределение электронов по орбиталям), например $_6\text{C}$ $1s^2 2s^2 2p^2$, где цифры перед буквами s и p указывают номер энергетического уровня, буквы s и p — форму электронного облака, а верхний индекс над буквами — число электронов, размещённых на подуровне;

3) с помощью *электронно-графических схем* (показывают распределение электронов по орбиталям с учётом спина электрона), например:



Электронно-графическая схема — это та же энергетическая диаграмма, но с изображением заполнения электронами атомных орбиталей.

Состояние атома с наименьшей возможной для него энергией электронов называют **основным**, или **невозбуждённым**, состоянием. Все другие энергетические состояния этого атома, которым соответствует большая энергия электронов, чем в основном состоянии, называются **возбуждёнными**.

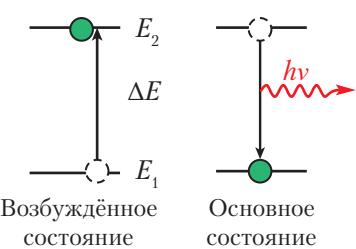


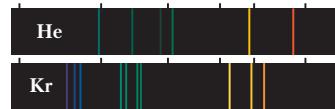
Рис. 19. Схема перехода электрона из основного в возбуждённое состояние

Для того чтобы перевести атом в возбуждённое состояние, ему надо сообщить энергию — *энергию возбуждения* (ΔE) (рис. 19). Она передаётся при воздействии на атом *электромагнитного излучения* (например, солнечного света), при нагревании или воздействии на атом быстрых электронов. В основном состоянии атом может находиться неограниченно долго,

а в возбуждённом — около 10^{-15} с, после чего возбуждённые электроны возвращаются в основное состояние. Переход атома из возбуждённого состояния в основное сопровождается электромагнитным излучением.



Свойство атомов после их энергетического возбуждения излучать свет с определёнными длинами волн лежит в основе метода спектрального анализа — одного из основных методов качественного и количественного анализа веществ. Спектр состоит из отдельных линий, каждая из которых появляется в результате перехода атома из возбуждённого в основное состояние. Линейчатый спектр испускания — свидетельство разных конкретных значений энергии электронов в атоме.



Электрону присущи свойства как частицы, так и волны.

Атомная орбиталь — это характеристика состояния электрона в атоме, которая включает определённое значение энергии, форму и размер электронного облака.

Электронное строение атома характеризуют с помощью электронной схемы, формулы электронной конфигурации и электронно-графической схемы.

Вопросы, задания, задачи

- Назовите характеристики электрона: а) как частицы; б) как волны.
 - Назовите способы изображения распределения электронов в атоме азота:
-
- а) ${}_7\text{N} \ 2e^-$, 5e $^-$; б) ${}_7\text{N} \ 1s^2 2s^2 2p^3$; в) ${}_7\text{N} \ \uparrow\downarrow$
 - Как изменится энергия электрона, если его перевести из состояния с $n = 2$ в состояние с $n = 3$? Что произойдёт с энергией электрона, если он вернётся в прежнее состояние?
 - Используя рис. 18, расположите следующие атомные орбитали в порядке увеличения их энергии: 3p, 2p, 3d, 1s.
 - В каком состоянии энергия электрона выше: 2s или 2p; 3p или 2p?
 - Чем отличаются атомные орбитали 1s и 3s?
 - Сколько всего электронов может находиться на третьем энергетическом уровне, на 1s-подуровне, на 2p-подуровне, на 3d-подуровне?
 - При возбуждении электрон перешёл с 2s- на 2p-орбиталь. Что при этом изменилось: энергия электрона, форма электронного облака, заряд атома, энергия атома?
 - Рассчитайте число электронов в порции фосфора массой 1,24 г.
 - Порция нитрата двухвалентного металла количеством 0,2 моль содержит 16,4 моль электронов. Определите элемент.



§ 10. Периодический закон в свете теории строения атома



В ходе кропотливого труда по систематизации свойств простых и сложных веществ профессор Санкт-Петербургского университета Д. И. Менделеев обнаружил периодическую зависимость состава высших оксидов и водородных соединений химических элементов от их атомной массы. Расположив символы химических элементов в порядке возрастания атомной массы и объединив элементы с одинаковой формулой высшего оксида в группы, в 1869 году Д. И. Менделеев создал таблицу, которую назвал периодической. Оказалось, что элементы, объединённые в одну группу по признаку общей валентности, имеют близкие химические свойства. На основе установленной закономерности он сформулировал закон, который получил название *периодического*.

В отличие от физических законов, которые обычно представляются в виде формул, периодический закон был отображен Д. И. Менделеевым в виде *периодической системы химических элементов*.

В 1913 году было экспериментально установлено, что химический элемент — это вид атомов с определенным положительным зарядом ядра, значение которого соответствует порядковому номеру химического элемента в периодической системе. После этого периодический закон получил новую формулировку:

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

Таким образом, порядковый номер химического элемента приобрел физический смысл. Как вы уже знаете, если за единицу измерения заряда принять заряд электрона, то относительный заряд ядра любого атома будет численно равен порядковому номеру Z соответствующего химического элемента.

Следующим этапом развития теории периодической системы стало выяснение причины периодической зависимости свойств химических элементов от заряда ядра атомов, обоснование интервалов периодичности.

Для выяснения этих причин давайте проследим, как по мере возрастания заряда атомных ядер изменяются состояния электронов в атомах химических элементов. Для каждого элемента запишем формулу электронной конфигурации и построим электронно-графическую схему в соответствии с рисунком 20.

При решении вопроса о последовательности заполнения электронами атомных орбиталей будем руководствоваться следующими правилами.

1. Электроны в атоме в первую очередь заполняют свободные атомные орбитали с наиболее низкой энергией. Энергия атомных орбиталей возрастает в следующей последовательности:

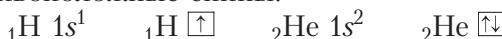
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p\dots$$

2. На одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов, причём электроны должны иметь антипараллельные спины.

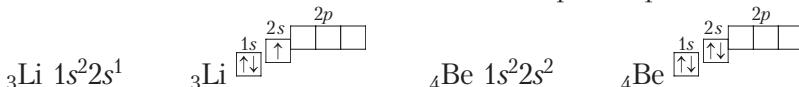
3. Число неспаренных электронов на данном энергетическом подуровне должно быть максимальным.

Состояние атома, у которого атомные орбитали заполнены электронами в указанной последовательности, является *основным состоянием*, то есть состоянием с наименьшей энергией. Все остальные состояния будут *возбуждёнными*.

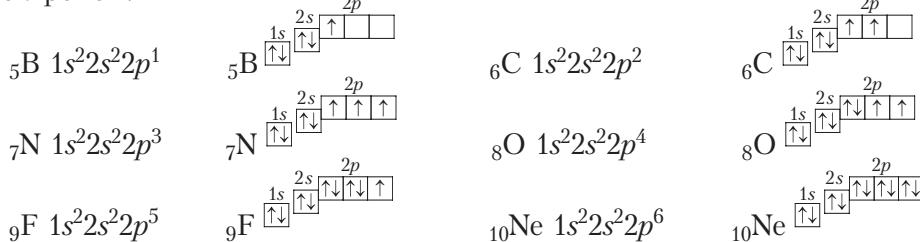
Итак, у атома водорода с относительным зарядом ядра $Z = 1$ единственный электрон должен занять самую низкую по энергии атомную орбиталь $1s$. У атома следующего элемента оба электрона заселяют ту же $1s$ -орбиталь, но должны иметь противоположные спины:



Так как на первом энергетическом уровне есть только одна атомная орбиталь, которая не может вместить более двух электронов, то третий и четвёртый электроны в атомах с $Z = 3$ и $Z = 4$ занимают следующую по энергии $2s$ -орбиталь. Атомы этих элементов начинают второй период:



В атомах следующих элементов электроны заполняют $2p$ -подуровень: сначала по одному электрону на каждую из трёх p -орбиталей; затем, начиная с атома кислорода ($Z = 6$), каждая p -орбиталь заполняется вторым электроном:

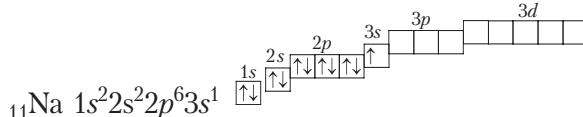


| | |
|------|--|
| $3p$ | $\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\ \hline 13 & 14 & 15 \\ \hline \end{array}$ |
| $3s$ | $\boxed{\uparrow \downarrow}$ |
| $2p$ | $\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\ \hline 5 & 6 & 7 \\ \hline \end{array}$ |
| $2s$ | $\boxed{\uparrow \downarrow}$ |
| $1s$ | $\boxed{\uparrow \downarrow}$ |
| | $1 \ 2$ |

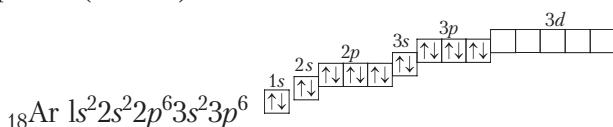
Рис. 20.

Последовательность
заполнения
электронами атомных
орбиталей

Так как второй энергетический уровень не может содержать более 8 электронов, то элемент с относительным зарядом ядра атома +11 ($Z = 11$) начинает третий период:



Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей на третьем энергетическом уровне аналогична той, что мы наблюдали для второго уровня (Приложение 1). Состояние электронов последнего элемента третьего периода аргона ($Z = 18$) описывается так:



При этом у атома Ar, в отличие от атомов предыдущих благородных газов He и Ne, не заканчивается заполнение электронами третьего энергетического уровня. У него остаются незаполненными 3d-орбитали. Поскольку на внешнем электронном слое не может быть более 8 электронов, то следующий за аргоном элемент ($Z = 19$) начинает новый, четвёртый период.

Для компактности записи заполненные электронные оболочки в формулах электронных конфигураций заменим символом благородного газа, атом которого имеет такую же электронную конфигурацию. Так, запись $1s^2$ можно заменить на [He], $1s^2 2s^2 2p^6$ – на [Ne], $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ – на [Ar] и т. д. Например, формулу электронной конфигурации атома лития можно записать как $[\text{He}]2s^1$, хлора – $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$.

На этом остановим рассмотрение электронных конфигураций атомов химических элементов.

Сопоставив формулы электронных конфигураций атомов с положением соответствующих им химических элементов в периодической системе, можно обратить внимание на следующие закономерности.

Во-первых, начало каждого периода совпадает с началом заполнения нового *энергетического уровня* в атоме. Значение номера этого уровня (n) равно номеру периода. В этом заключается *физический смысл номера периода*.

Во-вторых, число электронов на внешней электронной оболочке атома А-группы равно номеру группы, в которой размещён соответствующий этому атому химический элемент. В этом заключается *физический смысл номера группы*. Максимальное число электронов на внешней электронной оболочке атомов не превышает восьми (табл. 6).

Таблица 6. Электронная конфигурация атомов химических элементов А-групп

| Параметры сравнения | Группы | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------|
| | I A | II A | III A | IV A | V A | VI A | VII A | VIII A |
| Внешняя оболочка | ns^1 | ns^2 | ns^2np^1 | ns^2np^2 | ns^2np^3 | ns^2np^4 | ns^2np^5 | ns^2np^6 |
| Число e^- на внешней оболочке | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Высший оксид | R ₂ O | RO | R ₂ O ₃ | RO ₂ | R ₂ O ₅ | RO ₃ | R ₂ O ₇ | — |
| Водородное соединение | RH | RH ₂ | RH ₃ | RH ₄ | RH ₃ | RH ₂ | RH | — |

Третья закономерность следует из анализа следующей логической схемы, которую мы построим с учётом знаний, полученных в 8–10-х классах.

| | |
|--|--|
| В одной группе размещены химические элементы, образующие соединения со сходными химическими свойствами | Атомы химических элементов, расположенных в одной группе, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешней электронной оболочки |
|--|--|



| |
|--|
| <i>Вывод.</i> Химические свойства веществ обусловлены строением внешних электронных оболочек атомов, поэтому внешнюю электронную оболочку называют валентной, а размещённые на ней электроны — валентными. |
|--|

Четвёртую закономерность нам позволит сделать логическая схема.

| | |
|---|---|
| Свойства химических элементов изменяются периодически с ростом заряда их атомных ядер | Электронная конфигурация внешней электронной оболочки атомов повторяется периодически с ростом заряда их ядер |
|---|---|



| |
|--|
| <i>Вывод.</i> Периодичность изменения свойств химических элементов совпадает с периодичностью изменения электронной структуры их атомов. |
|--|

Проведённое сопоставление позволяет заключить: *свойства химических элементов изменяются периодически потому, что периодически изменяется электронная конфигурация внешней электронной оболочки их атомов.*

Структура периодической системы химических элементов с точки зрения строения атомов

Основными структурными составляющими периодической системы химических элементов являются группа и период. **Группа** — это вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, объединённых общим признаком — однотипной электронной конфигурацией внешней электронной оболочки.

Элементы IA- и IIA-групп относят к *s*-элементам, поскольку у них электроны внешней оболочки находятся на *s*-подуровне. Элементы IIIA–VIIIA-групп — соответственно к *p*-элементам. Элементы, расположенные в периодической системе между *s*- и *p*-элементами в 4–8-м периодах, называются *d*- и *f*-элементами. У них электронами заполняется *d*- и *f*-подуровни предвнешней электронной оболочки. Такие элементы относят к В-группам.

Периоды — это горизонтальные ряды в периодической системе, в которых химические элементы расположены в порядке увеличения заряда ядра атома и числа электронов на внешнем энергетическом уровне. У атомов элементов 2-го и 3-го периодов происходит постепенное заполнение электронами *s*-, а затем *p*-орбиталей.

Каждый период начинается *s*-элементами (щелочные металлы), в атомах которых электроны заполняют новый энергетический уровень. Последним элементом в каждом периоде является благородный газ, атомы которого имеют полностью заполненный электронами *p*-подуровень.

Таким образом, развитие теории строения атома позволило дать физическое обоснование периодическому закону и структуре периодической системы химических элементов. В настоящее время периодическую систему можно рассматривать как естественную классификацию химических элементов по электронным структурам их атомов.



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

Порядковый номер химического элемента равен числу протонов в ядре атома этого элемента.

Номер А-группы соответствует числу электронов на внешней электронной оболочке атомов химических элементов данной группы. Элементы, находящиеся в одной группе периодической системы, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего электронного слоя.

Номер периода совпадает с числом энергетических уровней, на которых размещены электроны в атомах всех элементов этого периода.

Вопросы, задания, задачи

1. Поясните на примере азота физический смысл порядкового номера химического элемента, номера А-группы, номера периода.

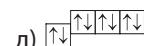
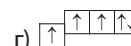
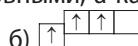
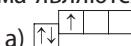
2. Почему элементы IA- и IIA-групп называют *s*-элементами, а элементы IIIA-VIIIA-групп — *p*-элементами?

3. Постройте электронно-графические схемы и запишите электронные формулы атомов химических элементов 3-го периода.

4. Почему свойства химических элементов и их соединений подчиняются периодическому закону? Обоснуйте свой ответ.

5. Почему элементы одной группы проявляют сходство в свойствах? В чём причина различия свойств химических элементов, расположенных в одной группе?

6. Из анализа приведённых электронно-графических схем, отметьте, какие состояния атома являются основными, а какие возбуждёнными:



7. Определите число энергетических уровней, на которых в атомах кислорода, магния, кальция и свинца в основном состоянии расположены электроны.

8. Укажите: а) число электронов на внешней электронной оболочке у атомов химических элементов с порядковыми номерами 5, 15, 20, 32, 53; б) символы элементов, в атомах которых полностью заполнены внешние электронные оболочки.

9. Определите массу соли, полученной при растворении в кислоте состава НЭ металла Ме массой 5 г. При этом известно, что элемент, входящий в состав кислоты имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^23p^5$, а электронная схема металла $2e^-$, $8e^-$, $2e^-$.

10. Составьте электронно-графическую схему атома химического элемента Э, соединения которого широко используются в сельском хозяйстве. Одно из них имеет состав $(\text{ЭH}_2)_2\text{CO}$, а массовая доля элемента в нём равна 46,67 %.



§ 11. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов и образуемых ими веществ

Объяснить и предсказать химические свойства веществ (металлические и неметаллические, окислительно-восстановительные и кислотно-основные) можно, используя сведения о периодическом изменении свойств атомов по мере увеличения заряда их ядра, важнейшие из которых — радиус атома, значения его электроотрицательности и степени окисления. Проанализируем, как эти свойства зависят от электронного строения атомов.

Периодичность изменения радиусов атомов элементов

Радиус атома определяется размером его электронной оболочки. С точки зрения вероятности нахождения электрона в окрестности ядра атом не имеет чётких границ. Поэтому радиус атома — это условная величина.

| IA | | VIIA | | | | | | |
|----|----|------|------|-----|----|-----|------|----|
| 1 | H | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | He |
| 2 | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 3 | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 4 | K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |

Рис. 21. Относительные размеры атомов

- в группе радиусы атомов увеличиваются из-за роста числа электронных слоёв;
- изменение значений радиусов атомов с ростом заряда ядра носит периодический характер. В пределах каждого периода наибольшим радиусом обладают атомы щелочных металлов, а наименьшим — атомы благородных газов.

Значения радиусов атомов являются важной характеристикой химических элементов, поскольку они определяют связь внешних, валентных, электронов с атомом. Чем меньше радиус, тем сильнее валентные электроны удерживаются в атоме и наоборот.



Силы притяжения или отталкивания заряженных частиц определяются законом Кулона: сила взаимодействия двух заряженных тел прямо пропорциональна произведению модулей их зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними: $F = k \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{r^2}$.

Периодичность изменения электроотрицательности атомов

В 1932 году Л. Полинг ввёл в химию понятие **электроотрицательности** как меры способности данного атома притягивать к себе электроны от химически связанных с ним других атомов.

Значения электроотрицательности (χ) приводятся в справочниках (рис. 22, табл. 7). Существует несколько шкал и способов определения электроотрицательности. Мы будем использовать шкалу Полинга.

За *радиус* атома будем принимать расстояние от ядра до внешней электронной оболочки, занятой электронами. Как указано в § 9, в сфере с таким радиусом сосредоточено около 90 % электронной плотности.

Сопоставив характер изменения радиусов атомов (рис. 21) с их электронным строением, можно сделать следующие выводы:

- в периоде радиусы атомов уменьшаются, так как с ростом заряда ядра электроны сильнее притягиваются к ядру;

Анализ данных рисунка 22 указывает на периодический характер изменения электроотрицательности с ростом атомного номера элемента: по периоду она увеличивается, по группе — уменьшается. Объяснить это можно тем, что в периоде по мере *роста заряда ядра* электроны сильнее притягиваются к ядру, в группе *с ростом числа электронных слоёв* притяжение ослабевает.

К элементам с наибольшей электроотрицательностью относятся F, O, N, Cl. Самым электроотрицательным элементом является фтор ($\chi = 4,0$). Самая низкая электроотрицательность у щелочных металлов.

Периодичность изменения степеней окисления

Напомним, что **степень окисления** — это условный заряд атома в химическом соединении, вычисленный из предположения, что это соединение состоит из ионов. При определении степени окисления считают, что электроны, участвующие в химической связи, полностью переходят к более электроотрицательному атому. Число присоединённых атомом электронов показывает значение отрицательной степени окисления, число отданных — значение положительной степени окисления.

Анализ высших и низших степеней окисления, значения которых приведены в таблице 7, позволяет сделать следующие выводы:

- у атомов металлов наблюдаются только положительные степени окисления, у неметаллов — как отрицательные, так и положительные;
- высшая положительная степень окисления атома равна максимально му числу электронов на внешней электронной оболочке атома, поэтому она по каждому периоду возрастает;
- низшая отрицательная степень окисления атомов неметаллов определяется числом электронов, которые атом может принять до заполнения внешней электронной оболочки, поэтому она отрицательна и в периоде убывает по абсолютной величине от 4 (элементы IVA-группы) до 1 (элементы VIIA-группы);
- атомы в химических соединениях могут быть в промежуточных степенях окисления; чем больше на внешнем электронном слое электронов, тем больше у атома возможных степеней окисления и, следовательно, больше вариантов возможных химических соединений.

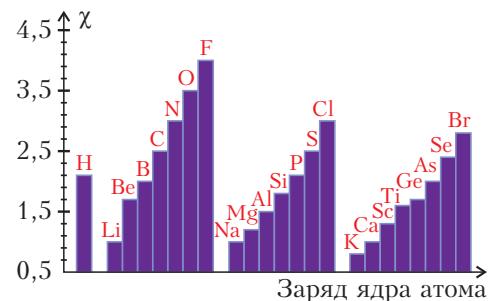


Рис. 22. Изменение электроотрицательности атомов с ростом заряда их ядер

Таблица 7. Наиболее характерные степени окисления и электроотрицательность атомов элементов 1–3-го периодов

| Группа | IA | IIA | IIIА | IVA | VА | VIA | VIIА | VIIIA | IA | IIA | IVA | VА | VIA | VIIА | VIIIA | | | |
|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|-----------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Элементы | H | He | Li | Be | C | N | O | F | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| Электроотрица- тельность | 2,2 | 1,0 | 1,6 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | | 0,9 | 1,3 | 1,6 | 1,9 | 2,2 | 2,6 | 3,0 | | |
| | +7 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +5 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +4 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | +1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| Степени окисле- ния | +2 | +1 | +1 | +1 | +2 | +2 | +2 | +2 | +1 | +1 | +2 | +3 | +4 | +4 | +5 | +6 | +7 | |
| -1 | -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Формула электронной конфигурации внешнего электронного слоя | 1 ³ ¹ | 1 ³ ² | 2 ¹ | 2 ³ ² | 2 ³ ² 2 ¹ | 2 ³ ² 2 ² | 2 ³ ² 2 ³ | 2 ³ ² 2 ⁴ | 2 ³ ² 2 ⁵ | 2 ³ ² 2 ⁶ | 3 ³ ¹ | 3 ³ ² | 3 ³ ² 3 ¹ | 3 ³ ² 3 ² | 3 ³ ² 3 ³ | 3 ³ ² 3 ⁴ | 3 ³ ² 3 ⁵ | 3 ³ ² 3 ⁶ |

Периодичность в изменении свойств простых и сложных веществ

При делении химических элементов на металлы и неметаллы используют критерии, связанные со свойствами образуемых ими простых и сложных веществ (табл. 8).

Таблица 8. Отличительные признаки металлов и неметаллов

| Строение и свойства | Металлы | Неметаллы |
|-------------------------------------|--|---|
| Строение и свойства атомов | При взаимодействии с неметаллами отдают им свои электроны | При взаимодействии с металлами притягивают к себе их электроны |
| | На внешнем электронном слое содержится 1–3 электрона | На внешнем электронном слое содержится 4–8 электронов, кроме атомов B, He и H |
| | Имеют низкие значения электроотрицательности | Имеют высокие значения электроотрицательности |
| Физические свойства простых веществ | Высокая электро- и теплопроводность простых веществ. Электропроводность снижается с ростом температуры | Теплоизоляционные свойства простых веществ высокие. Низкая электропроводность |
| | Пластичность простых веществ | Хрупкость простых веществ |
| Общие свойства соединений | В водных растворах солей преимущественно существуют в виде катионов | В водных растворах солей существуют в составе анионов |
| | Образуют преимущественно основные и амфотерные оксиды | Образуют кислотные оксиды |
| | Образуют сильные и слабые основания | Образуют сильные и слабые кислоты |

Проявление металлических свойств простыми веществами связано со способностью атомов, имеющих низкие значения электроотрицательности, терять электроны. В периодах с уменьшением размеров атомов электроотрицательность растёт, ослабевают металлические и восстановительные свойства простых веществ. Периоды начинаются щелочными металлами, а заканчиваются неметаллами – благородными газами. В группах с увеличением радиуса атома электроотрицательность уменьшается, усиливаются металлические и восстановительные свойства простых веществ, соответственно, неметаллические и окислительные – ослабевают.

Ослабление металлических свойств по периоду выражается ещё и в том, что у оксидов и гидроксидов элементов основные свойства постепенно ослабевают и переходят в амфотерные, а далее нарастают кислотные свойства (табл. 9). Атомы с наиболее высокими значениями электроотрицательности образуют кислоты.

Таблица 9. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов третьего периода

| Параметры сравнения | Группа | | | | | | |
|---------------------------------|--|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| Высшая степень окисления | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Высший оксид и его свойства | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Cl ₂ O ₇ |
| | Основные оксиды | | Амфотерный оксид | Кислотные оксиды | | | |
| Гидроксид и его свойства | NaOH | Mg(OH) ₂ | Al(OH) ₃ | H ₂ SiO ₃ | H ₃ PO ₄ | H ₂ SO ₄ | HClO ₄ |
| | Основания | | Амфотерный гидроксид | Очень слабая кислота | Слабая кислота | Сильная кислота | Очень сильная кислота |
| Водородные соединения (гидриды) | NaN | MgH ₂ | AlH ₃ | SiH ₄ | PH ₃ | H ₂ S | HCl |
| | Нелетучие водородные соединения металлов | | | Летучие водородные соединения неметаллов | | | |

При одинаковом значении степеней окисления атомов основные свойства гидроксидов (и оксидов) возрастают с увеличением размера атомов и уменьшением их электроотрицательности, так как ослабевает взаимодействие катионов металлов с гидроксид-ионами. Поэтому сила оснований возрастает по группам периодической системы.

В группах с увеличением радиусов атомов кислотные свойства оксидов и гидроксидов постепенно ослабеваются (табл. 10).

Следует отметить, что водородные соединения металлов — твёрдые вещества, а неметаллов — как правило, газообразные вещества.

Таблица 10. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов некоторых элементов IIА-группы

| Период | Группа IIА | | |
|--------|------------|-----------------------------|--|
| | Элемент | Высший оксид и его свойства | Гидроксид и его свойства |
| 2 | Be | BeO — амфотерный оксид | Be(OH) ₂ — амфотерный гидроксид |
| 3 | Mg | MgO — основный оксид | Mg(OH) ₂ — основание |
| 4 | Ca | CaO — основный оксид | Ca(OH) ₂ — сильное основание |
| 5 | Sr | SrO — основный оксид | Sr(OH) ₂ — сильное основание |



С увеличением заряда атомных ядер происходит периодическое изменение:

- свойств атомов (радиусов, электроотрицательности, степеней окисления);
- свойств образуемых элементами простых веществ (металлических и неметаллических, окислительных и восстановительных);
- свойств сложных веществ (окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов, а также водородных соединений).

Вопросы, задания, задачи

1. Расположите в порядке возрастания атомных радиусов элементы: Cl, N, Si, He, Li, Al. Дайте объяснение.
2. Объясните, почему атомный радиус при переходе: а) от алюминия к кремнию уменьшается; б) от неона к натрию резко возрастает.
3. Используя закономерности в изменении атомных радиусов, объясните изменение электроотрицательности атомов в ряду элементов: а) F, Cl, Br, I; б) S, P, Si.
4. Вам известно, что сходство свойств элементов одной и той же группы объясняется одинаковым числом валентных электронов. Укажите, чем обусловлено различие свойств элементов одной группы.
5. Укажите максимальные и минимальные степени окисления атомов: Ca, Cl, K, Na, Mg, Si, P.

6. Нарисуйте в тетради и заполните таблицу «Изменение свойств атомов и их соединений по периодам и группам».

| Свойства | Характер изменения при движении в таблице | |
|---|---|-------------|
| | По периоду → | По группе ↓ |
| Заряд ядра атома | | |
| Число электронных слоёв в атоме | | |
| Число электронов на внешнем слое атома | | |
| Радиус атома | | |
| Электроотрицательность | | |
| Способность притягивать электроны | | |
| Способность отдавать электроны | | |
| Металлические свойства простых веществ | | |
| Неметаллические свойства простых веществ | | |
| Основные свойства оксидов и гидроксидов элементов | | |
| Кислотные свойства оксидов и гидроксидов | | |

7. Из предложенного перечня характеристик выберите те, которые линейно (а не периодически) изменяются с ростом заряда ядра атома: электроотрицательность, число протонов, радиус атома, масса атома, общее число электронов, число электронов на внешнем слое, степень окисления.

8. Для азота характерны следующие степени окисления: +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3. Какие свойства — окислительные или восстановительные — выражены у азота в каждой из этих степеней окисления?

9. Исходя из положения элементов N, P, C, Al, S в периодической системе, сравните кислотные свойства: а) HNO₃ и H₃PO₄; б) Al(OH)₃ и H₃PO₄; в) H₃PO₄ и H₂SO₄.

10. Массы двух водородных соединений равны. Сравните численно их объёмы при н. у., если известно, что оба соединения газообразны и образованы элементами с конфигурацией [Ne]3s²3p⁵ и [He]2s²2p³.



§ 12. Значение периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева для развития науки



Рис. 23. Памятник
Д. И. Менделееву на фоне
мозаичного панно периодической
таблицы (Санкт-Петербург)

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева — величайшее открытие в истории науки (рис. 23). Оно определило начало новой эпохи в развитии химии. У химиков появился инструмент, позволяющий прогнозировать открытие новых элементов и проводить научные исследования, направленные на создание новых веществ и материалов.

Н. Бор назвал периодическую систему Менделеева «путеводной нитью в разработке теории электронного строения атома». На основании периодической системы были разработаны теория химической связи, концепции атомных и ионных радиусов, электроотрицательности и т. д. Структура «естественнейшей системы химических элементов», разработанная Д. И. Менделеевым в 1869–1871 годах, оказалась настолько совершенной, что мало отличается от современной. Разумеется, многие открытия в области химии и физики вносили в неё изменения, но сбылись пророческие слова Д. И. Менделеева: «По-видимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает».

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

По положению химического элемента в периодической системе можно дать довольно полную его характеристику. Ключевую роль играет атомный (порядковый) номер, определяющий строение атома. Строение электронной оболочки атома, в свою очередь, определяет состав образуемых простых и сложных веществ и их свойства.

Изучая химию в 8-м классе, вы уже составляли характеристику химического элемента. В 11-м классе вы будете более широко использовать приобретённые знания о строении атома и состоянии электронов в атоме и описывать элемент по следующему плану.

1. **Положение в периодической системе** (атомный номер, период, группа), относительная атомная масса.

2. **Строение атома:**

а) состав ядра: заряд, число протонов, а также нейтронов для определённого нуклида;

б) строение электронной оболочки: общее число электронов, число энергетических уровней, распределение электронов по энергетическим уровням (электронная схема), подуровням (формула электронной конфигурации) и орбиталам (электронно-графическая схема);

в) конфигурация внешнего электронного слоя.

3. **Степени окисления атомов элемента** (высшая, низшая). **Электроотрицательность.**

4. **Простое вещество:** химическая формула, свойства простого вещества (агрегатное состояние при н. у., металл или неметалл).

5. **Соединения элемента:** высший оксид и соответствующий ему гидроксид, характеристика их кислотно-основных свойств; формула водородного соединения.



Д. И. Менделеев на основании разработанной им системы химических элементов исправил значения атомных масс и валентности ряда элементов (Be, In, Mo, Sb, Ce, Te, Y, Th, U и др.), предсказал существование 10 ещё не открытых элементов (Sc, Ga, Ge, Po, At, Tc, Fr, Pa, Hf, Re). Открытие этих элементов впоследствии стало триумфом периодического закона.

Следует отметить, что, составляя более развёрнутую характеристику, можно провести сравнение электроотрицательности, металлических или неметаллических свойств простого вещества, кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов с аналогичными свойствами других элементов в группе или периоде. Предположения о свойствах веществ делает вполне уместным составление некоторых уравнений реакций. Например, можно подтвердить кислотные свойства записью уравнений реакций со щелочами, основные — с кислотами, амфотерные — и с кислотами, и со щелочами. Однако более детальные знания кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств элементов вы получите, изучая разделы «Неметаллы» и «Металлы».

Пример 1. По приведённому выше плану составьте характеристику элемента азот.

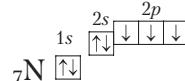
1. Элемент азот имеет химический знак N, атомный номер $Z = 7$. Азот расположен во втором периоде, малом, во IIА-группе, главной. Относительная атомная масса $A_r(N) = 14$.

2. Строение атома азота:

а) заряд ядра атома азота +7. В состав ядра атома азота входят 7 протонов. Самый распространённый в природе изотоп азота — это нуклид ^{14}N . Число нейтронов в ядре этого нуклида равно $14 - 7 = 7$;

б) электронная оболочка атомов азота содержит 7 электронов, которые распределены по двум энергетическим уровням; электронная схема: ${}_7\text{N} \ 2\text{e}^-, 5\text{e}^-$; формула электронной конфигурации: ${}_7\text{N} \ 1s^2 2s^2 2p^3$;

электронно-графическая схема:



в) конфигурация внешнего электронного слоя: $2s^2 2p^3$, значит, азот — p -элемент.

3. Степени окисления атомов элемента: высшая +5, так как на внешнем энергетическом уровне атома находится 5 электронов, низшая -3. Электроотрицательность: $\chi(\text{N}) = 3,0$.

4. Простое вещество азот является неметаллом, агрегатное состояние при н. у. — газ, химическая формула N_2 .

5. Формула высшего оксида $\overset{+5}{\text{N}_2}\text{O}_5$, оксид азота(V), кислотный; формула гидроксида, соответствующего высшему оксиду, $\overset{+5}{\text{HNO}}_3$, гидроксид кислотный, азотная кислота;

водородное соединение $\overset{-3}{\text{NH}}_3$, летучее, так как азот является неметаллом.



Именно познание закономерностей позволило Д. И. Менделееву не просто предсказать существование многих элементов, но и составить достаточно достоверную характеристику их свойств. На момент создания таблицы было известно всего лишь 63 химических элемента. Для неоткрытых элементов в таблице ему пришлось оставить пустые места, чтобы не нарушать периодичность. Так, элемент, который должен следовать за цинком и располагаться под алюминием, он назвал экаалюминием. Д. И. Менделееву нетрудно было догадаться, что его относительная масса будет около 70, так как у цинка она равна 65, а у следующего известного на то время элемента мышьяка — 75. Соединения алюминия с хлором при высокой температуре обладают летучестью, значит, и аналогичное соединение экаалюминия должно быть летучим. Описание свойств экаалюминия он заканчивал словами: «Можно на-

деяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий...» Таким образом, было дано не только описание свойств, но и способ обнаружения, задано направление поиска.

Прошло пять лет, и французский учёный Л. де Буабодран спектральным методом открыл новый элемент (галлий), выделив его из минерала, добытого в Пиренейских горах. Учёный был немало удивлён, когда через Парижскую академию наук получил письмо из России. В нём сообщалось, что в описании свойств галлия верно всё, кроме плотности — не 4,7, а 5,9. Подвергнув металл более тщательной очистке, Буабодран убедился, что первоначально была допущена ошибка: плотность всё-таки составляла 5,9.

Вы, наверное, успели догадаться, что автором письма был, конечно, Д. И. Менделеев.

По положению элемента в периодической системе можно дать довольно полную его характеристику, включая сведения о строении атома, возможных степенях его окисления и значениях электроотрицательности, составе и свойствах соединений атомов данного элемента и их свойствах, включая кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Вопросы, задания, задачи

1. В чём вы видите значение периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева для развития науки?
2. По приведённому в тексте параграфа плану составьте описание следующих химических элементов: а) сера; б) хлор; в) алюминий; г) натрий.
3. Опишите положение в периодической системе элементов, имеющих конфигурацию внешнего электронного слоя: а) $4s^1$; б) $3s^23p^6$; в) $2s^22p^2$; г) $2s^22p^3$.
4. Составьте уравнения реакций, подтверждающих кислотные свойства: а) высшего оксида серы; б) гидроксида, соответствующего высшему оксиду азота.
5. Составьте уравнения реакций с соляной кислотой: а) оксида и гидроксида магния; б) оксида и гидроксида лития.
6. Составьте уравнения реакций, подтверждающих амфотерность: а) оксида цинка; б) оксида алюминия; в) гидроксида цинка; г) гидроксида алюминия.
7. В каждой паре укажите элемент с большей электроотрицательностью: а) Si и S; б) N и F; в) Cl и I; г) S и Se; д) P и Cl; е) C и Pb.
8. Исходя из положения элементов в периодической системе, сравните кислотные свойства гидроксидов: а) кремния и серы; б) азота и фосфора.
9. До открытия периодического закона относительная атомная масса бериллия принималась равной 13,8, а формула его оксида записывалась как Be_2O_3 . Д. И. Менделеев поместил этот элемент в одну группу с магнием. Определите, как при этом должна была измениться атомная масса бериллия. Ответ подтвердите расчётом.
10. Относительная плотность по водороду водородного соединения состава $\text{H}_2\text{Э}$ равна 17. Установите элемент.



ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Изучив эту главу, вы сможете объяснять, почему атомы объединяются в молекулы и кристаллы, и устанавливать связь между их химическим составом и строением. Следовательно, вы научитесь прогнозировать свойства веществ по их формулам, и наоборот, по свойствам веществ — высказывать предположения об их строении. Теоретической основой для суждения о взаимосвязи свойств и строения веществ будут знания о типах химической связи, её свойствах и механизмах образования.

Важнейшие понятия темы: химическая связь, ковалентная связь (полярная и неполярная), кратность связи, ион, ионная связь, металлическая связь, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь, диполь, атомные, ионные, металлические, молекулярные кристаллы, валентность, валентные электроны, степень окисления.

§ 13. Природа и типы химической связи

Любое химическое соединение — молекулу (CO_2), кристалл (NaCl), сложный ион (SO_4^{2-}) — с точки зрения электронного строения можно представить в виде системы, состоящей из атомных ядер и связывающих их электронов. Взаимодействие, которое делает эту систему устойчивой, называют *химической связью*.

Химическая связь — это взаимодействие, в результате которого отдельные атомы объединяются в более сложные системы (молекулы, кристаллы, ионы и др.).

Химическая связь обусловлена действием сил притяжения и отталкивания между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, то есть имеет *электростатическую природу*.

Электроны, которые принимают участие в образовании химических связей, называют *валентными*. Это электроны *внешних электронных оболочек* атомов.

Рассмотрим, как и почему образуется химическая связь.

Основным условием образования химической связи является понижение полной энергии системы ядер и электронов по сравнению с энергией изолированных атомов.

Уменьшение полной энергии системы ядер и электронов достигается в результате совместного использования электронов разными атомами. В зависимости от того, как в результате распределена электронная плотность, различают три типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*.

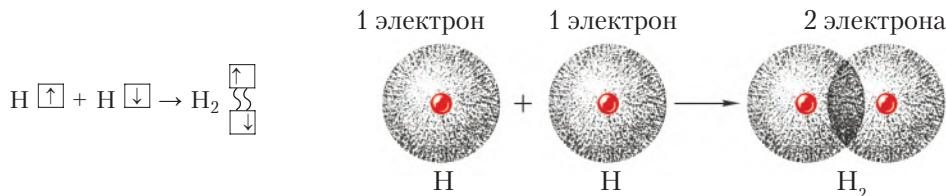
Механизмы образования этих связей вы уже рассматривали при изучении химии в 8–10-х классах. Здесь мы дополним понятие химической связи представлениями о состоянии электронов в атоме.

Ковалентная связь

Ковалентная связь — это химическая связь, образованная общими (связывающими) электронными парами. Её называют локализованной, так как общая пара электронов размещается (локализуется) между двумя ядрами. Это заставляет положительно заряженные ядра притягиваться к паре электронов, расположенной между ядрами. Такая связь возникает между атомами с одинаковыми или близкими значениями электроотрицательности. Как правило, это атомы неметаллов.

Появление пары электронов, связывающей соседние атомы, можно представить двумя способами, то есть существует *два механизма образования ковалентной связи — обменный и донорно-акцепторный*.

Обменный механизм объясняет образование общей электронной пары из *неспаренных* валентных электронов, принадлежащих *разным* атомам. При этом электроны, образующие общую пару, должны иметь противоположные (антипараллельные) спины. Перекрывание двух электронных облаков приводит к увеличению электронной плотности между ядрами:



В образовании ковалентной связи могут участвовать *s*-, *p*- и *d*-электронные облака. Например, в связывании атомов хлора и водорода в молекуле $\text{H}-\text{Cl}$ участвуют $1s$ -электрон атома водорода и неспаренный $3p$ -электрон атома хлора (рис. 24).

Каждый из связанных в общую электронную пару атомов приобретает электронную конфигурацию благородного газа: водород — гелия $1s^2$,

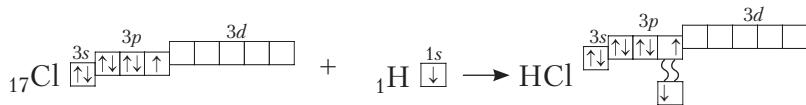
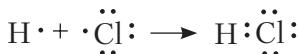


Рис. 24. Образование ковалентной связи в молекуле HCl

а хлор — аргона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. В результате оба атома достигают наиболее устойчивой электронной конфигурации.

Ещё один пример — образование связей в молекуле аммиака NH_3 . У атома азота согласно электронно-графической схеме есть три неспаренных элек-

трана: ${}_7\text{N}$, у атома водорода — один \square . Эти электроны участвуют в образовании трёх ковалентных связей по *обменному механизму* с атомами водорода: $\cdot \ddot{\text{N}} \cdot + 3\text{H} \cdot \rightarrow \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H}$ или NH_3

Отметим, что одновременно с этим у азота на $2s$ -орбитали остаётся *неподелённая электронная пара* — пара электронов, не принимающая участия в образовании химических связей.

Обменным механизмом объясняют образование ковалентной связи в подавляющем большинстве молекул органических и неорганических веществ, в атомных кристаллах алмаза С, красного фосфора Р, карборунда SiC, кварца SiO_2 и др.

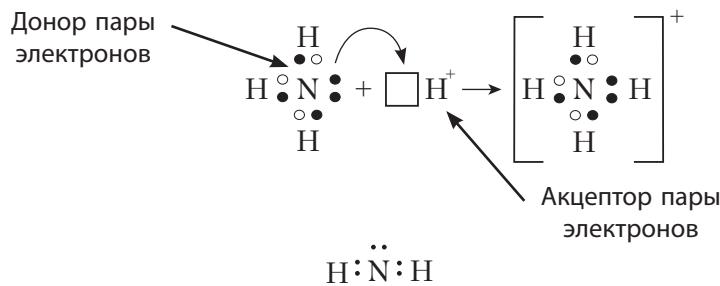
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи предполагает образование общей пары электронов за счёт *передачи неподелённой электронной пары от одного атома (донора) на вакантную атомную орбиталь другого (акцептора)*. В качестве примера рассмотрим образование химической связи в катионе аммония NH_4^+ при протекании реакции:



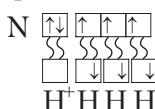
или в ионном виде:



Это взаимодействие можно представить электронными формулами:



При взаимодействии молекулы H с катионом водорода $\square\text{H}^+$, у которого на $1s$ -орбитали нет электронов, *неподелённая пара* электронов азота размещается на свободной $1s$ -орбитали \square иона водорода. В результате образуется катион аммония NH_4^+ с четырьмя ковалентными связями:



Так как молекула амиака электронейтральна, а присоединённый к ней ион имеет заряд «+», то образовавшийся катион аммония также имеет положительный заряд. Этот заряд принадлежит целому иону, а не отдельному атому, поэтому в *структурной формуле* знак заряда иона ставят за квадратной скобкой: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$.

Если мы хотим подчеркнуть *механизм* образования связи, то можно стрелкой указать направление смещения электронной пары от донора к акцептору: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N} \rightarrow \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$.

Но делать это не обязательно, так как все связи в молекуле, независимо от механизма их образования, являются равносенными.

Аналогичным образом можно представить образование химической связи в катионе гидроксония H_3O^+ : в результате гидратации иона водорода в водных растворах неподелённая электронная пара атома кислорода в молекуле воды размещается на свободной $1s$ -орбитали иона водорода.

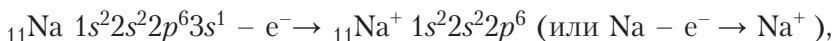
! Донорно-акцепторным механизмом объясняют образование ковалентной связи в молекулах угарного газа CO , азотной кислоты $\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\text{O}$ и др.

Ионная связь

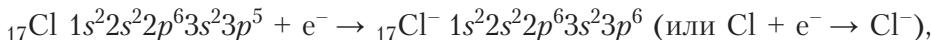
Ионная связь – это химическая связь, которая образуется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных ионов.

В случае ковалентной связи валентные электроны, участвующие в её образовании, локализованы между двумя связанными атомами. При образовании ионной связи электроны, напротив, считаются полностью перешедшими от одного атома к другому. В результате такого перехода электронов образуются ионы.

Образование ионов в кристаллах хлорида натрия представим, исходя из электронной конфигурации атомов натрия и хлора, следующим образом:



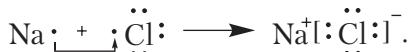
в сокращённом виде $[\text{Ne}]3s^1 - e^- \rightarrow [\text{Ne}]$;



в сокращённом виде $[\text{Ne}]3s^2 3p^5 + e^- \rightarrow [\text{Ar}]$.

Образующиеся ионы приобретают конфигурацию ближайшего благородного газа с октетом электронов на внешнем слое $ns^2 np^6$.

Переход электронов можно показать и с помощью электронных формул:



Из приведённых схем следует, что валентный электрон атома натрия полностью переходит на валентную оболочку атома хлора. Это приводит к возникновению ионов с противоположными зарядами.

Отметим, что для ионных соединений структурные формулы не составляют.

Возникает вопрос: почему в случае HCl образуется ковалентная, а в случае NaCl – ионная связь? Это объясняется различием в значениях электроотрицательности взаимодействующих атомов. Разность между значениями электроотрицательности атомов H и Cl значительно меньше, чем разность между значениями электроотрицательности Na и Cl . Это означает, что хлор гораздо сильнее притягивает к себе электрон натрия, чем электрон водорода. В результате происходит полный переход электрона от атома натрия к атому хлора.

Ионная связь главным образом образуется в галогенидах, гидроксидах и оксидах щелочных и щёлочноземельных металлов. К этому типу также относят

связь между катионом и анионом сложного состава, например в солях кислородсодержащих кислот (Na_2SO_4 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). В таких веществах существует два типа связей: ионная — между катионом и анионом, и ковалентная — между атомами неметаллов внутри катиона или иона сложного состава (рис. 25).

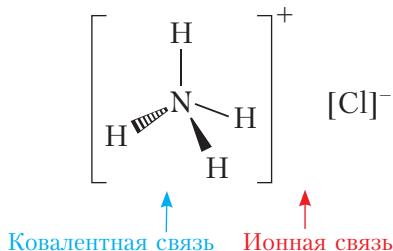


Рис. 25. Схема образования связей в хлориде аммония NH_4Cl

Металлическая связь

Металлическая связь образуется в кристаллах металлов и металлических сплавов за счёт обобществления всеми атомами их валентных электронов.

Передача атомами металлов своих валентных электронов в коллективное пользование, наличие в металлах свободных электронов — причина электрической проводимости. Образование металлической связи можно описать следующим образом. В атомах металлов на внешнем энергетическом уровне содержится небольшое количество валентных электронов. В любом периоде периодической системы атомы металлов имеют по сравнению с атомами неметаллов больший радиус, меньшее количество валентных электронов

и самый малый заряд ядра. Поэтому валентные электроны относительно слабо связаны с ядрами атомов и могут легко перемещаться по всему кристаллу металла. В результате кристалл состоит из положительно заряженных ионов, между которыми перемещаются свободные электроны, так называемый *электронный газ* (рис. 26).

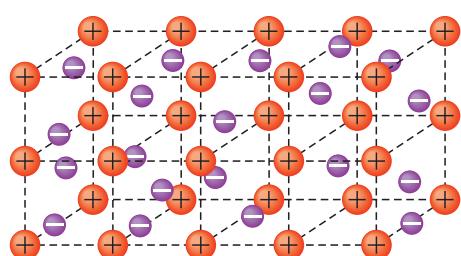
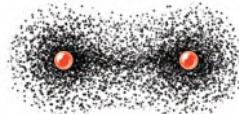
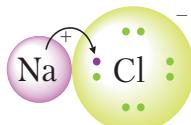
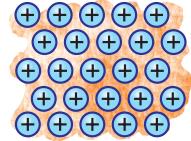


Рис. 26. Кристалл металла, состоящий из регулярно расположенных катионов металла и свободно перемещающихся электронов

В таблице 11 суммированы сведения о механизмах образования химических связей и распределении электронной плотности между химически связанными атомами.

Таблица 11. Образование ковалентной, ионной и металлической связей

| Тип связи | Характер обмена электронами между атомами | Условия взаимодействия между атомами |
|---------------------|--|--|
| Ковалентная связь | Локализация связывающих электронных пар валентных электронов между положительно заряженными ядрами атомов. Возникает преимущественно между атомами неметаллов в молекулах и атомных кристаллах |  Образование общих электронных пар |
| Ионная связь | Передача электронов от одного атома другому и образование кристалла из катионов и анионов. Возникает между атомами типичных металлов и неметаллов, в солях, многих оксидах, гидроксидах |  Электростатическое взаимодействие между образовавшимися ионами |
| Металлическая связь | Обобществление валентных электронов и их равномерное распределение в пространстве между всеми атомными ядрами. Возникает в металлах и сплавах |  Обобществление всех валентных электронов |

Химическая связь — это взаимодействие, в результате которого отдельные атомы объединяются в более устойчивые сложные системы (молекулы, кристаллы, ионы и др.).

Химическая связь имеет электростатическую природу.

При образовании химической связи полная энергия системы ядер и электронов понижается.

Выделяют **три основных типа химической связи**: ковалентная, ионная и металлическая, отличающиеся характером распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами.

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

Вопросы, задания, задачи

1. Определите тип химической связи, представленный электронными схемами:

| | | | |
|----|---|----|---|
| a) | $\text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{C}}\cdot \rightarrow \text{H}:\ddot{\text{C}}\cdot$ | в) | $\text{Na}\cdot + \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \rightarrow \text{Na}^+ \left[:\ddot{\text{F}}: \right]^-$ |
| б) | $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}:\text{H}$ | г) | $:\ddot{\text{Br}}\cdot + \cdot\ddot{\text{Br}}\cdot \rightarrow :\ddot{\text{Br}}:\ddot{\text{Br}}:$ |

2. Составьте электронные формулы молекул водорода, хлора, хлороводорода, воды, аммиака и укажите число связывающих и неподелённых электронных пар в каждой из них.

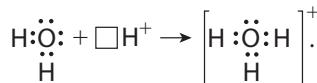
3. Укажите тип химической связи между атомами в следующих соединениях: а) CaCl_2 , BaO , S_8 , CaF_2 , CCl_4 , сплав $\text{Fe}-\text{C}$; б) I_2 , SiO_2 , Na_2S , O_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, сплав $\text{Au}-\text{Cu}$.

4. Сравните электронные схемы и электронные конфигурации: а) атома Li и иона Li^+ в бромиде лития; б) атома Cl и иона Cl^- в хлориде калия; в) атома S и атома серы в молекуле сероводорода.

5. Назовите механизм образования связи между атомами, имеющими следующие электронно-графические схемы внешних электронных оболочек:



6. Согласно приведённой схеме объясните механизм образования ковалентной связи в ионе гидроксония при взаимодействии молекулы воды и иона водорода:



7. Используя значения электроотрицательности элементов (табл. 7), дайте обоснование типу химической связи в веществах и частицах: NaCl , NH_4^+ , HCl , PCl_5 , LiF , SO_4^{2-} .

| Химическая формула вещества или частицы | Электроотрицательность атомов | | Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ | Тип химической связи |
|---|-------------------------------|----------|---|----------------------|
| | χ_1 | χ_2 | | |
| | | | | |

8. Укажите соединения, имеющие как ковалентную, так и ионную связь: HCOOH , CH_3COONa , MgF_2 , MgSO_4 , NH_4NO_3 , HNO_3 , KNO_3 , CaSO_4 , NH_3 .

9. Рассчитайте число электронов, участвующих в образовании ковалентных связей в ионах аммония количеством 3 моль.

10. При образовании метана из атомов углерода и водорода выделяется 1662 кДж/моль энергии. Вычислите среднюю энергию связи C—H (кДж/моль).



§ 14. Свойства химических связей

Свойства веществ определяются не только их элементным составом, но и особенностями химических связей между атомами.

Свойства ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется *длиной, энергией, кратностью, насыщаемостью, направленностью и полярностью*.

Длина ковалентной связи — это расстояние между ядрами химически связанных атомов (рис. 27). Длина ковалентной связи обычно немного отличается от суммы атомных радиусов из-за перераспределения электронной плотности и перекрывания электронных облаков (рис. 27–29). Чем больше радиусы связанных атомов, тем больше длина связи (табл. 12).

Таблица 12. Характеристика ковалентных связей в молекулах водорода и галогеноводородов

| Элемент | Радиус атома, нм | Молекула | Длина связи, нм | $E_{\text{связи}}$, кДж/моль | $\Delta\chi$ | Модель молекулы |
|---------|------------------|--------------|-----------------|-------------------------------|--------------|---|
| H | 0,037 | H_2 | 0,074 | 436 | 0 |  |
| F | 0,071 | HF | 0,092 | 565 | 1,8 |  |
| Cl | 0,099 | HCl | 0,128 | 431 | 0,8 |  |
| Br | 0,114 | HBr | 0,141 | 364 | 0,6 |  |
| I | 0,133 | HI | 0,161 | 297 | 0,3 |  |

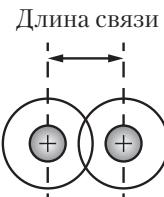
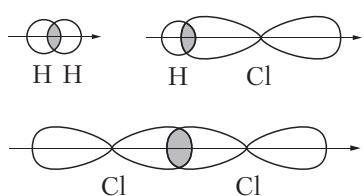


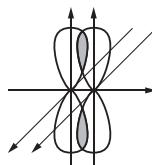
Рис. 27. Определение длины связи по расстоянию между ядрами химически связанных атомов

Энергия химической связи ($E_{\text{связи}}$) — это энергия, которую необходимо затратить на её разрыв. Как правило, чем прочнее связь, тем меньше её длина (табл. 12).

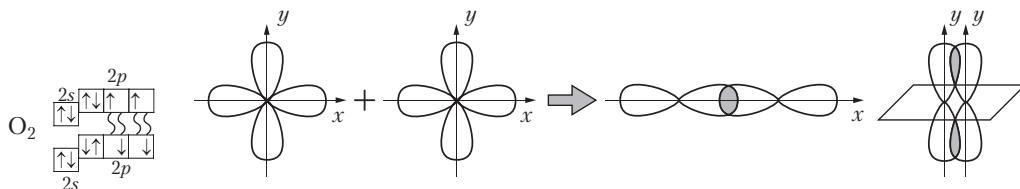
Кратностью ковалентной связи называют число электронных пар, которые участвуют в образовании химической связи между двумя атомами.

Рис. 28. Образование σ -связей

Но две или три ковалентные связи между двумя атомами не могут одновременно образовываться в одной плоскости. Поэтому в случае двойных и тройных связей происходит «боковое» перекрывание p - или d -орбиталей, то есть образуются π -связи:



Например, двойная связь в молекуле кислорода $: \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} :$ образуется при перекрывании двух p -орбиталей. При этом перпендикулярно расположенные p -орбитали образуют одну σ - и одну π -связи (рис. 29).

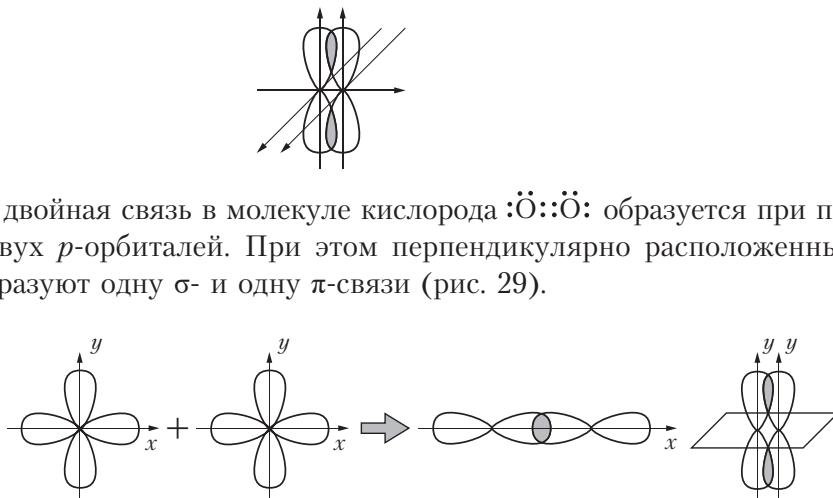
Рис. 29. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков при образовании σ -связи и π -связи в молекуле O_2

Тройная связь в молекуле азота $: \ddot{\text{N}} : \ddot{\text{N}} :$ возникает при перекрывании трёх p -орбиталей. При этом образуется одна σ -связь и две π -связи, как показано на рисунке 30.

Кратность связи наглядно указывают в структурных формулах. Так, в молекуле формальдегида две одинарные и одна двойная связи: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$. При этом в ней три σ -связи и одна π -связь.

Различают одинарные ($\text{H}-\text{Cl}$), двойные ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) и тройные ($\text{N}\equiv\text{N}$) связи. При перекрывании орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов, образуются только σ -связи (рис. 28).

Но две или три ковалентные связи между двумя атомами не могут одновременно образовываться в одной плоскости. Поэтому в случае двойных и тройных связей происходит «боковое» перекрывание p - или d -орбиталей, то есть образуются π -связи:



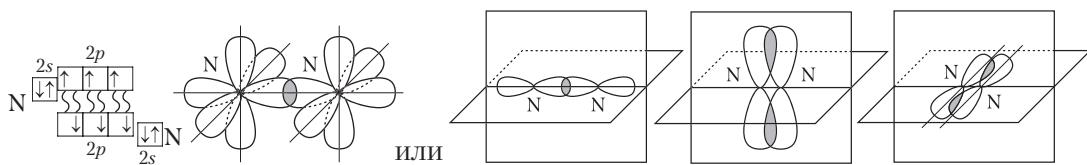


Рис. 30. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков при образовании σ - и π -связей в молекуле N_2

Направленность ковалентных связей определяется ориентацией в пространстве атомных орбиталей, участвующих в образовании связи. Она обусловливает пространственную структуру молекул (рис. 31).

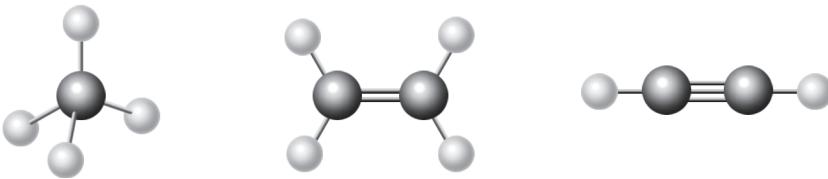


Рис. 31. Шаростержневые модели молекул метана, этилена, ацетилена

Угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома, называют **валентным углом**.

Например, вам известно, что в молекуле CH_4 связи расположены под углом приблизительно 109° , в молекуле $CH_2=CH_2$ — 120° , в молекуле $CH\equiv CH$ — 180° .

В молекулах H_2O и H_2S атомы кислорода и серы образуют две σ -связи с атомами водорода. В образовании этих связей участвуют p -орбитали внешнего энергетического уровня, которые ориентированы взаимно перпендикулярно. Это значит, что валентные углы между линиями связи $O-H$ или $S-H$ должны быть близки к 90° . Однако реальные значения этих углов немного больше из-за взаимного отталкивания атомов водорода (рис. 32). Так, в молекуле воды, находящейся

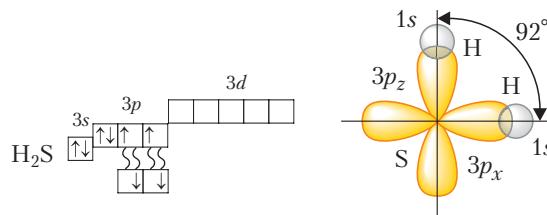


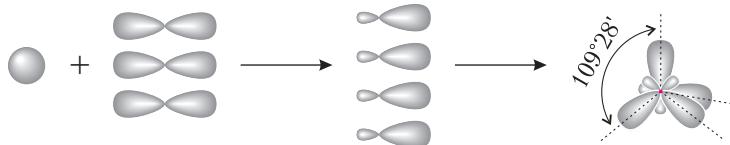
Рис. 32. Электронно-графическая схема и схема перекрывания электронных облаков в молекуле H_2S

в парах, этот угол равен $104,5^\circ$, а в молекуле H_2S — 92° (отталкивание слабее из-за большего радиуса атома серы).

Аналогично: в молекулах NH_3 три взаимно перпендикулярные p -орбитали атома азота образуют три σ -связи с атомами водорода и валентные углы должны быть равными 90° . Взаимное отталкивание атомов водорода приводит к увеличению этих углов до 107° . Подробнее этот материал рассмотрен в § 37.



Для прогнозирования и объяснения величины валентных углов во многих молекулах часто используют представления о гибридизации атомных орбиталей. Начальные представления о гибридизации вы получили в курсе органической химии в 10-м классе. С учётом гибридизации можно объяснить строение молекул CH_4 , NH_3 , H_2O . При гибридизации атомных орбиталей атома, образующего связи с соседними атомами, происходит усреднение по форме и энергии электронной плотности близких по энергии орбиталей. Например, при усреднении энергии одной s -орбитали и трёх p -орбиталей данного атома углерода образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, которые располагаются по направлению к вершинам тетраэдра:

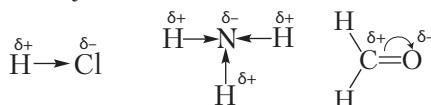


Тетраэдрическое строение молекулы метана объясняется sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей углерода.



Полярность связи — характеристика, учитывающая смещение общей электронной пары к одному из атомов. Если ковалентная связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью, связь относят к *неполярной* (H_2 , Cl_2 , N_2). В случае разной электроотрицательности связь будет *полярная* (HCl , NH_3). Чем больше разность значений электроотрицательности ($\Delta\chi$) у связанных атомов, тем больше полярность ковалентной связи. Например, связь в молекуле H—Cl более полярна, чем в молекуле H—Br , поскольку электроотрицательность атома Cl (3,0) больше, чем у Br (2,8). На атомах возникает частичный (нецелочисленный) заряд. Его обозначают символами $\delta+$, $\delta-$.

Смещение электронной плотности указывают в структурных формулах стрелками, направленными в сторону более электроотрицательного атома. Смещение электронной плотности при образовании σ -связи указывают прямой стрелкой, а π -связи — дугой:



Молекулу, электронное строение которой описывается как система из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определённом расстоянии друг от друга, называют *диполем*.

Молекулы, представляющие собой диполи, называют *полярными*. Полярными являются молекулы галогеноводородов, сероводорода, воды. Так, в молекуле воды электронная плотность от атомов водорода смещена к более электроотрицательному атому кислорода. Молекулы воды — это диполи (рис. 33).

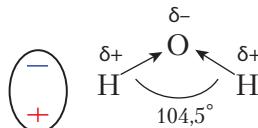


Рис. 33. Изображение полярной молекулы воды в виде диполя

Насыщаемостью называют способность атома образовывать определённое число ковалентных связей. Это число связей определяется валентностью атома. Любой атом ограничен в своих возможностях образовывать ковалентные связи. Их не может быть больше числа атомных орбиталей, которые могут принять участие в образовании ковалентных связей. Для элементов 2-го периода таких связей не может быть больше четырёх, так как на внешнем электронном слое атомов этих элементов имеется только четыре орбитали. У элементов 3-го периода насыщаемость повышается за счёт вакантных *d*-орбиталей.

Свойства ионной и металлической связей

Длина и энергия ионных связей зависят от размера и заряда взаимодействующих ионов. Как правило, чем меньше размер и больше заряд ионов, тем прочнее связь. Значения её энергии находятся в пределах 300–700 кДж/моль.

В отличие от ковалентной связи *ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая*, поскольку ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Расположение и число соседних ионов определяется их размерами, силами притяжения и отталкивания между ионами разных знаков. Поэтому ионы располагаются в определённом порядке, образуя кристаллическую решётку.

Металлическая связь также *ненаправленная и ненасыщаемая*. Её энергия изменяется в широких пределах: от десятков до нескольких сотен кДж/моль. В кристаллах металлов атомы имеют большое число ближайших соседей, что обеспечивает очень плотную упаковку атомов. Так, в кристаллах у атома меди 12 ближайших соседей, а у иона натрия в NaCl — шесть соседних ионов Cl⁻. Строение кристаллов можно представить в виде плотно упакованных шаров (рис. 34).

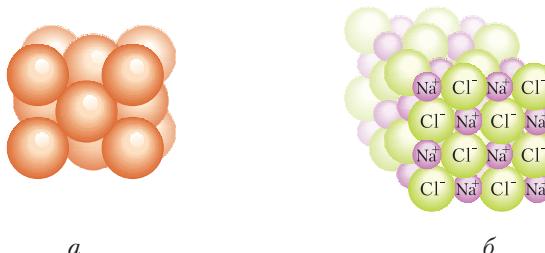


Рис. 34. Изображение строения кристаллов: *а* — меди, *б* — хлорида натрия в виде плотно упакованных шаров

Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией, кратностью, направленностью и полярностью:

- длина — расстояние между ядрами химически связанных атомов;
- энергия связи — энергия, которую необходимо затратить на её разрыв;
- кратность — число электронных пар, участвующих в образовании связи;
- направленность ковалентных связей определяется ориентацией в пространстве атомных орбиталей, участвующих в образовании связи;
- полярность связи определяется степенью смещения общей электронной пары к одному из атомов;
- насыщаемость — способность атома образовывать определённое число ковалентных σ -связей.

Ионная и металлическая связи ненаправленные и ненасыщаемые.

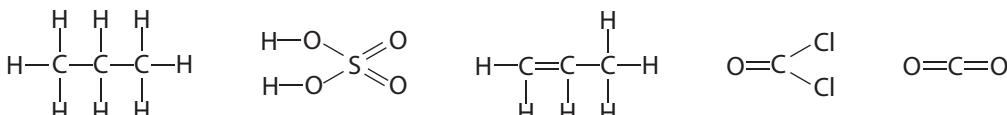
Вопросы, задания, задачи

1. Опишите, как образуется: а) тройная связь в молекуле азота; б) двойная связь в молекуле кислорода.

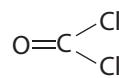
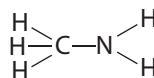
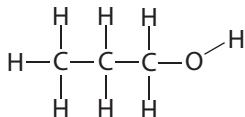
2. Заполните таблицу, поставив в ячейки под каждой химической связью подходящее значение энергии (167; 945; 418 кДж/моль) и длины связи (0,145; 0,110; 0,125 нм). Объясните свой выбор.

| Связь | N—N | N=N | N≡N |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Энергия, кДж/моль | | | |
| Длина, нм | | | |

3. Укажите число одинарных и кратных связей в каждой молекуле:



4. Отметьте полярные и неполярные ковалентные связи:



5. Объясните, почему и как меняется длина связи между атомами в ряду:

а) углерода: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$; б) азота: $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

6. Сопоставьте длину и энергию связи между атомами углерода и кислорода в ряду: метанол $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$, метаналь $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, угарный газ $\text{C}\equiv\text{O}$.

7. Объясните уменьшение термической устойчивости соединений в ряду: H_2O , H_2S , H_2Se .

8. Объясните, почему молекулы водорода и фтора вступают во взаимодействие мгновенно, а для взаимодействия молекул водорода и азота нужны высокие температура и давление.

9. Нарисуйте схему перекрывания атомных $1s$ - и $3p$ -орбиталей в молекуле H_2X , если относительная плотность этого газообразного соединения по водороду D_{H_2} равна 17.

10. Энергия связи в молекуле O_2 равна 494 кДж/моль. Какую энергию нужно затратить, чтобы разорвать все связи в образце кислорода объёмом 1 дм³ (н. у.)?

Лабораторный опыт 1. Составление моделей молекул неорганических и органических соединений

Оборудование. Модели атомов согласно таблице.

| Модель атома | Водород | Кислород | Азот | Хлор | Йод | Углерод |
|---------------|---------|----------|-------|---------|-------|---------|
| Цвет шарика | Белый | Красный | Синий | Зелёный | Серый | Чёрный |
| Число шариков | 13 | 3 | 2 | 1 | 1 | 3 |

1. Из подготовленных шариков соберите модели молекул следующих веществ: O_2 , N_2 , H_2O , HCl , HI , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 . При моделировании обратите внимание на длину некоторых связей, особенности пространственного строения молекул, кратность связи (одинарная, двойная, тройная).

2. Отчёт оформите по образцу в виде таблицы.

| Молекулярная формула | Электронная формула | Структурная формула | Рисунок модели молекулы | Особенности строения |
|----------------------|---|---|-------------------------|---|
| CH_4 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | | Четыре связи: ковалентные полярные одинарные; угол $\sim 109^\circ$; форма тетраэдра |



§ 15. Валентность и степень окисления

Валентность

Способность атомов присоединять к себе строго определённое число других атомов характеризуется с помощью **валентности**.

Наиболее просто объяснить, что такое **валентность**, можно на примере соединений с ковалентными связями. В таких соединениях **валентность атомов отдельного элемента принято определять числом образованных ковалентных связей**.

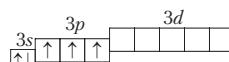
Например, валентность кислорода в молекулах воды $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, метаналя $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ равна двум.

Валентность азота в простом веществе $\text{N}\equiv\text{N}$ и аммиаке $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{H}$ равна трём, а в ионе аммония — четырём: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$.

Прогнозируя **число возможных валентностей** атома какого-либо элемента в различных соединениях, мы указываем **валентные возможности** атома. Валентные возможности атома определяются:

- числом неспаренных валентных электронов, способных принять участие в образовании химических связей по обменному механизму;
- числом внешних атомных орбиталей (вакантных или заполненных), способных образовать химическую связь по донорно-акцепторному механизму.

Рассмотрим валентные возможности атома фосфора с учётом числа его неспаренных электронов. Электронная конфигурация валентного слоя атома фосфора в основном состоянии — $3s^23p^33d^0$, что даёт ему возможность образовывать только три связи по обменному механизму: ${}_{15}\text{P}$



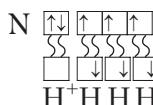
Но атом фосфора способен образовать и пять связей, если один $3s$ -электрон перевести в возбуждённое состояние. При этом электронная конфигурация атома фосфора будет иметь вид $3s^13p^33d^1$:



Применяя аналогичные построения, можно прийти к заключению, что атом серы может проявлять валентности 2, 4, 6, а атом хлора — 1, 3, 5, 7.

Рассмотрим валентные возможности азота, атомы которого, как и атомы фосфора, имеют пять электронов на внешнем электронном уровне. Исходя из электронной конфигурации его валентного слоя $2s^22p^3$ и электронно-

графической схемы  делаем заключение, что атомы азота могут проявлять валентность 3, так как имеют три неспаренных электрона. Пятивалентное состояние для него невозможно из-за отсутствия свободных орбиталей на втором уровне. Однако у атома азота на внешнем уровне имеются четыре орбитали (ячейки). Поэтому он может образовать четыре ковалентные связи, что мы наблюдаем в случае иона аммония:



Таким образом, максимальная валентность атомов азота равна 4.

Максимальная валентность не только азота, но и других элементов второго периода не может превышать четырёх, так как на внешней электронной оболочке атомов этих элементов имеются только четыре орбитали.

Почему нельзя расширить валентные возможности элементов второго периода, предоставив электронам возможность перейти на 3-й энергетический уровень? Это объясняется тем, что разница в энергии между 2-м и 3-м *энергетическими уровнями* гораздо больше, чем между *подуровнями* одного энергетического уровня, и затраты энергии на возбуждение не компенсируются энергией образования новых связей.

Степень окисления

В случае веществ с ионными или полярными связями для характеристики состояния атомов, образующих эти связи, используют понятие **степень окисления**. Как вы уже знаете из материала параграфа § 11, **степень окисления атома — это условный заряд, который приписывают атому в предположении, что он образует с соседними атомами только ионные связи**.

Численное значение степени окисления атома в конкретном соединении определяют по количеству электронов, смещённых при образовании связи или переданных соседним атомам. Так, степень окисления атомов азота в молекулах простого вещества $\text{:N}\ddot{\text{:}}\text{N:}$ равна 0 (электроны не смещены, связь ковалентная неполярная). В молекуле аммиака азот проявляет степень окисления -3, так как к атому азота сместились три электрона от атомов водорода. Атомы водорода при этом имеют степень окисления +1.

При вычислениях учитывают, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна 0.

Не следует забывать, что атомы некоторых элементов имеют постоянное значение степени окисления в своих соединениях (F^- , Na^+ , Zn^{+2} , Al^{+3} и др.). Наиболее электроотрицательные атомы в конкретном соединении обычно имеют низшую степень окисления.

Так, в молекуле CF_4 более электроотрицателен фтор, его атомы имеют степень окисления -1 . Следовательно, углерод находится в степени окисления $+4$, то есть $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-1}{\text{F}}_4$.

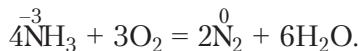
В перманганате калия KMnO_4 калий имеет постоянную степень окисления, кислород как наиболее электроотрицательный элемент находится в низшей степени окисления -2 , поэтому степень окисления марганца можно найти из равенства $0 = (+1) + x + 4(-2)$, то есть $x = +7$: $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4$.

Во многих ковалентных соединениях абсолютная величина степени окисления элементов равна их валентности. Например, азот в молекуле аммиака имеет валентность 3 и степень окисления -3 . В случае ионных соединений атомов металлов с p -элементами V–VII-групп используют понятие «степень окисления». Например, в хлориде кальция CaCl_2 степень окисления хлора -1 , а кальция $+2$.

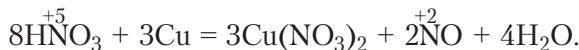
Валентность может отличаться от степени окисления. Это характерно, например, для простых веществ, в молекулах которых степень окисления атомов всегда равна нулю, а валентность — числу общих электронных пар.

Так, в молекуле кислорода O=O валентность кислорода равна 2 , а степень окисления 0 . В качестве другого примера приведём молекулу пероксида водорода H—O—O—H . В ней кислород двухвалентен, а водород одновалентен. В то же время степени окисления обоих элементов по абсолютной величине равны 1 : $\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{-1}{\text{O}}_2$. Не совпадают значения степени окисления и валентности азота в ионе аммония $(-3, 4)$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$, молекуле азотной кислоты $(+5, 4)$ $\overset{+1+5-2}{\text{HNO}_3}$.

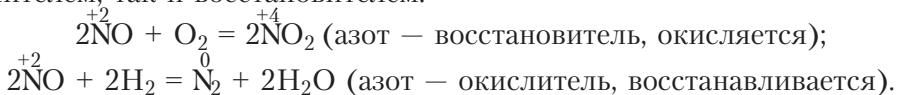
Степень окисления атомов определяет характер возможных химических взаимодействий с участием этих атомов. Так, элемент в низшей степени окисления (в данном случае азот в степени окисления -3) может выступать только как восстановитель:



Элемент в высшей степени окисления (азот, $+5$) может быть только окислителем:



В промежуточной степени окисления элемент (азот, +2) может быть как окислителем, так и восстановителем:



Высшая степень окисления атомов А-групп равна номеру группы (за исключением благородных газов, фтора и кислорода). Низшая, отрицательная, степень окисления равна номеру А-группы минус 8.

Валентность — это способность атомов данного элемента присоединять к себе определённое число других атомов.

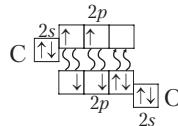
Валентные возможности атома определяются как числом его неспаренных электронов в основном или возбуждённом состоянии, способных принять участие в образовании химических связей по обменному механизму, так и числом атомных орбиталей (вакантных или заполненных) на внешнем слое, участвующих в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Степень окисления атома — это условный заряд, который приписывают атому в предположении, что он образует с соседними атомами только ионные связи.

Вопросы, задания, задачи

1. Определите валентности атомов углерода и кислорода в соединении, электронная формула которого : $\ddot{\text{O}}$::C::: $\ddot{\text{O}}$:. Составьте его структурную и молекулярную формулы.

2. По электронно-графической формуле составьте структурную, электронную и молекулярную формулы вещества. Определите степени окисления и валентность каждого из атомов. Назовите соединение.



3. Назовите значения высшей степени окисления атомов кислорода и серы. Почему их значения не совпадают?

4. Изобразите с помощью электронно-графических схем и формул электронных конфигураций основное и возбуждённое состояния атомов S и Cl. Укажите число неспаренных электронов в каждом случае. Почему атомы хлора чаще всего проявляют нечётные степени окисления, а атомы серы — чётные?

5. Составьте формулы бинарных соединений, используя значения степеней окисления атомов (табл. 7): нитрид бора, карбид алюминия, фосфид кальция, силицид магния, гидрид натрия, бромид железа(III), оксид азота(III).

6. Определите степени окисления атомов в ионах PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_3^- , NH_4^+ , а также соолях Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , NaClO_3 , NH_4Cl . Проанализируйте полученные результаты.

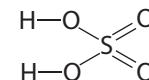
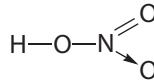
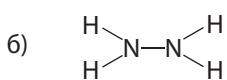
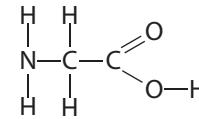
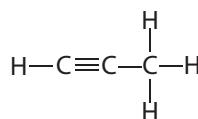
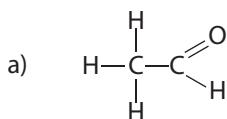
7. Сравните степени окисления атомов в каждой паре веществ и сделайте вывод — существует ли соответствие между оксидом и кислотой:

а) N_2O_5 и HNO_3 ; б) SO_3 и H_2SO_4 ; в) Cl_2O_7 и HClO_4 ; г) SO_2 и H_2SO_4 .

8. Составьте структурные формулы, укажите степени окисления каждого атома, покажите стрелками смещение электронной плотности:

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| а) $\text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{l}}:$ | б) $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ | в) $\text{:O}:\text{C}:\ddot{\text{O}}:$ | г) $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{S}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ | д) $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$ |
|--|--|--|--|--|

9. Определите валентность и степени окисления всех атомов в соединениях:



10. Определите степень окисления марганца в соединении $\text{K}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, в котором массовые доли калия, марганца и кислорода соответственно равны 0,396, 0,279 и 0,325.

§ 16. Типы кристаллических структур

Свойства веществ в твёрдом агрегатном состоянии определяются не только составом атомов, ионов, молекул, но и их взаимным расположением.

Расположение структурных единиц может быть упорядоченным и разупорядоченным. В соответствии с этим твёрдые вещества бывают в *кристаллическом* и *аморфном* состояниях.

Кристаллы — это твёрдые вещества с упорядоченным расположением структурных единиц (атомов, ионов, молекул). Кристаллы имеют естественную форму многогранников, расположение структурных единиц симметрично и многократно повторяется (рис. 35).

Структурные единицы веществ молекулярного строения — это **молекулы**. Например, структурной единицей воды является молекула состава H_2O , которая обнаруживается в твёрдом, жидком и газообразном состояниях. Однако лишь в кристаллах льда молекулы воды расположены упорядоченно, то есть на конкретном расстоянии, под определённым углом, образуя регулярную кристаллическую структуру.

В веществах немолекулярного строения мельчайшие структурные единицы — это атомы или ионы. К таким веществам относятся металлы (Na , Cu , Fe)

и неметаллы (В и Si, алмаз и графит, красный фосфор), соединения металлов с неметаллами (NaCl , NaH , Na_2SO_4 , CuCl_2 , Fe_2O_3) и неметаллов с неметаллами (SiC , SiO_2).

В *аморфном состоянии* упорядоченность в расположении структурных единиц отсутствует. В аморфном состоянии находятся, например, стекло, смола, парафин, полиэтилен, сажа.

Строение, свойства и способы получения кристаллических веществ изучает кристаллохимия.

Каждому кристаллическому веществу присуща своя кристаллическая структура и соответствующая ей форма кристаллов (рис. 36). Кристаллы галита (NaCl) имеют форму куба, кристаллы кварца (SiO_2) — шестигранной призмы.

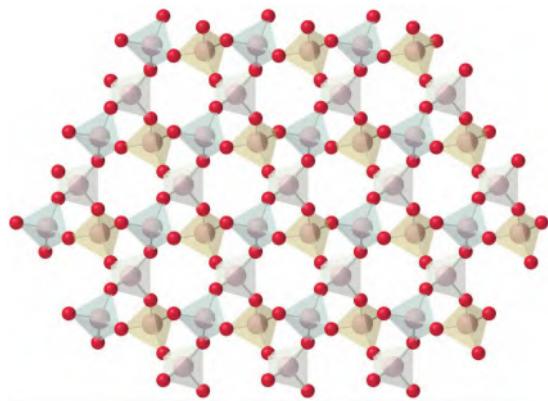


Рис. 35. Строение оксида кремния(IV)



Галит (NaCl)

Пирит (FeS_2)

Кварц (SiO_2)

Висмут (Bi)

Рис. 36. Формы кристаллов различных веществ

Строение молекул показывают посредством структурных формул, а пространственное расположение атомов, ионов, молекул в кристаллах отображают с помощью кристаллической решётки.

Если соединить частицы, составляющие кристалл, условными линиями, то получится пространственный каркас, называемый кристаллической решёткой. Точки пересечения таких линий называют узлами кристаллической решётки. Положение узлов решётки моделирует расположение структурных единиц кристалла — атомов, ионов или молекул.

Химическая связь в кристаллах

В таблице 13 обобщены основные характеристики кристаллических веществ с различным типом химической связи.

Таблица 13. Типы кристаллов и их свойства

| Структурные единицы, свойства | Типы кристаллов, структурные единицы | | | |
|---------------------------------|---|--|---|--|
| | Атомные | Ионные | Металлические | Молекулярные |
| | Атомы неметаллов | Ионы | Атомы металлов | Молекулы |
| Тип связи и её прочность | Ковалентная, прочная | Ионная, прочная | Металлическая, прочность в широком диапазоне | Слабое межмолекулярное взаимодействие |
| Электро- и тепло- проводность | От диэлектриков до полупроводников | Ток проводят растворы и расплавы | Хорошая электро- и теплопроводность | Низкая теплопроводность, как правило, диэлектрики |
| Пластичность | Хрупкие | Хрупкие | В основном пластичные (ковкие) | Неорганические вещества, как правило, хрупкие |
| Твёрдость | Высокая | Высокая | Изменяется в широких пределах | Как правило, низкая, исключение — фуллерит |
| Температуры плавления и кипения | Очень высокие | От средних до высоких | Большой диапазон | Низкие |
| Растворимость | Нерастворимы | Могут растворяться в воде и др. полярных растворителях | Нерастворимы либо могут взаимодействовать с водой | Могут растворяться в полярных или неполярных растворителях |
| Примеры веществ | Алмаз, графит, кремний, SiO_2 , SiC | Оксиды, гидроксиды и соли щелочных и щёлочноземельных металлов | Металлы, металлические сплавы | Кислоты, оксиды неметаллов (кроме кремния), неметаллы (например, P_4 , S_8 , I_2), органические вещества |

Различают *атомные* (ковалентная связь), *ионные* (ионная связь), *металлические* (металлическая связь) и *молекулярные кристаллы*. *Молекулярные кристаллы* построены из отдельных молекул, внутри которых атомы соединены

ковалентными связями, а между молекулами действуют более слабые *межмолекулярные силы*. Молекулярные кристаллы образуют известные вам сахар, аспирин, диоксид углерода («сухой лёд»), вода (лёд) (рис. 37).

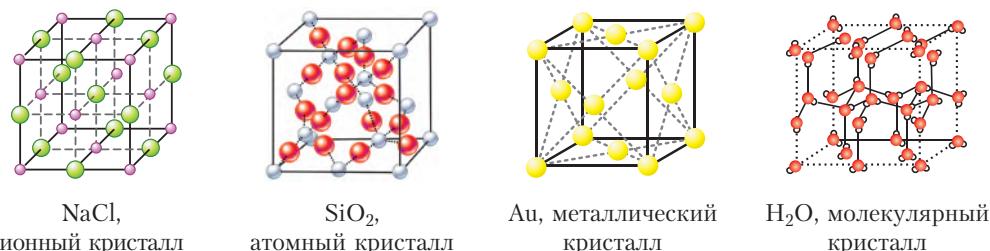


Рис. 37. Кристаллические решётки веществ с разным типом химической связи

Зависимость свойств веществ от типа кристаллической структуры

Свойства твёрдых веществ зависят от строения кристаллов и прочности в них химических связей. Например, углерод образует несколько разновидностей кристаллических структур. Одна из них — структура алмаза, в которой каждый атом углерода образует четыре равные по прочности ковалентные связи с четырьмя соседними атомами углерода, расположенными в вершинах тетраэдра (рис. 38). Благодаря своему строению алмаз — самое твёрдое природное вещество (Приложение 2). Аналогичные кристаллические структуры и близкую к алмазу твёрдость имеют карборунд SiC и боразон BN.

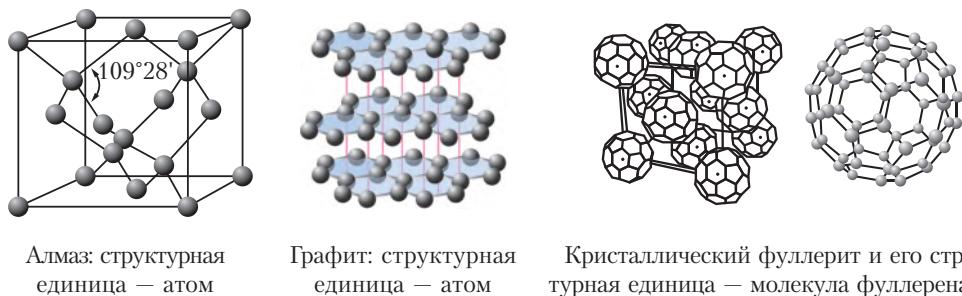


Рис. 38. Кристаллические решётки аллотропных модификаций углерода

Другая разновидность кристаллического углерода — графит. В графите атомы углерода расположены слоями. В слоях каждый атом углерода использует три своих электронов для образования трёх ковалентных связей

с соседними атомами. Четвёртый электрон участвует в образовании делокализованных π -связей и может свободно перемещаться вдоль слоя. Поэтому графит обладает электропроводностью и используется для изготовления электроконтактов, проводящих смазок, электродов и др.

Расстояние между слоями графита значительно больше, чем между атомами в слое. Поэтому графит легко расслаивается. Благодаря этому свойству из графита изготавливают грифели карандашей, он входит в состав различных смазок, снижающих трение, и сам является твёрдой смазкой в формах для литья металлов.

Третья кристаллическая модификация углерода — *фуллерит* — образована молекулами фуллерена C_{60} , состоящими из 60 атомов углерода.

Атомные, ионные и металлические кристаллы отличаются устойчивостью к механической деформации, в результате которой происходит смещение отдельных слоёв кристаллической структуры (рис. 39). При этом сцепление между слоями в атомных кристаллах (*а*) нарушается из-за разрыва химических связей между атомами, а в ионных — из-за отталкивания одноимённо заряженных ионов (*б*). В металлических кристаллах благодаря особенностям металлической связи кристаллы не разрушаются, а деформируются. Поэтому металлы пластичны (ковки), а атомные и ионные кристаллы — хрупки.

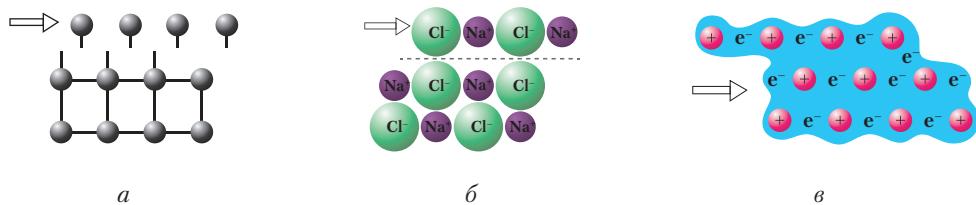


Рис. 39. Смещение атомных слоёв при деформации кристаллов:
а — атомных, *б* — ионных, *в* — металлических

Кристаллы — это твёрдые вещества с упорядоченным расположением структурных единиц (атомов, ионов, молекул).

По строению выделяют четыре типа кристаллов: атомные, ионные, молекулярные и металлические. Они отличаются своими свойствами.

Вопросы, задания, задачи

1. В чём заключаются основные отличия веществ молекулярного и немолекулярного строения? Приведите примеры.

2. Сравните свойства атомных, молекулярных, ионных и металлических кристаллов.
3. Объясните, почему ионные и молекулярные кристаллы практически не проводят электрический ток. Чем обусловлена хорошая электро- и теплопроводность металлических кристаллов?
4. Могут ли проводить ток вещества: а) с ионной связью; б) ковалентной связью? Приведите примеры и условия проявления этими веществами электропроводности.
5. Определите типы химической связи и типы кристаллов веществ, формулы которых: SO_2 , SiC , CsF , K_2SO_4 , Cu_6Sn_5 .
6. Конструктору понадобилось очень твёрдое вещество, устойчивое к действию высоких температур и растворителей. Какое из соединений, перечисленных в задаче 5, он может использовать в своих испытаниях?
7. Объясните, почему графит обладает электропроводностью, а алмаз — нет.
8. Сплав Розе ($T_{\text{пл.}} +94$ °С) используется в плавких электрических предохранителях, а также в радиотехнике в качестве припоя. Состав сплава (по массе): свинец (25 %), висмут (50 %), олово (25 %). Укажите тип его кристаллов. Рассчитайте массу каждого компонента, необходимого для получения сплава массой 5 кг.
9. Рассчитайте мольное соотношение компонентов в сплаве Вуда. Сплав Вуда — тяжёлый легкоплавкий сплав, изобретённый в 1860 году американским дантистом Вудом. Температура плавления — 68,5 °С. Состав (массовые доли): олово — 12,5 %, свинец — 25 %, висмут — 50 %, кадмий — 12,5 %. Какими другими физическими свойствами может, по вашему мнению, обладать этот сплав?
10. Определите число атомов в порции массой 1 г одного из самых твёрдых синтетических веществ, представляющего собой бинарное соединение бора и азота BN.

§ 17. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь



Межмолекулярное взаимодействие

Вещества молекулярного строения могут существовать в трёх агрегатных состояниях — твёрдом, жидком и газообразном. Но температурные условия того или иного состояния для каждого из веществ индивидуальны.

Причина здесь одна — различие в силе взаимодействия между молекулами. Это взаимодействие называют *межмолекулярным*. Как и химическая связь, межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счёт сил электростатического притяжения, но в десятки и сотни раз более слабых. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в веществе, тем выше его температура плавления и кипения. Сила межмолекулярного взаимодействия — индивидуальная характеристика вещества, она зависит от электронного строения его молекул.

Молекула в целом является электронейтральной частицей, но внутри молекулы находятся положительно заряженные ядра, окружённые электронами. В зависимости от полярности и направленности химических связей внутри

молекулы на атомах могут возникать заряды. Так, в молекуле HCl связь между атомами полярная и общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому хлора. В результате в одной части молекулы — на атоме хлора — возникает частичный отрицательный заряд, в другой — на атоме водорода — частичный положительный заряд. Образуются диполи $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$. Между ними возникает электростатическое притяжение (рис. 40, *a*; 41, *a*).

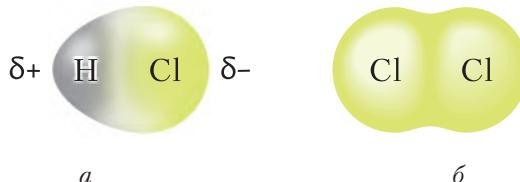


Рис. 40. Модели полярной молекулы HCl и неполярной молекулы Cl₂

Слабое электростатическое притяжение существует и между неполярными молекулами, например хлора. Оно объясняется образованием мгновенных диполей в результате движения электронов в атомах, принадлежащих соседним молекулам (рис. 40, *b*; 41, *b*).

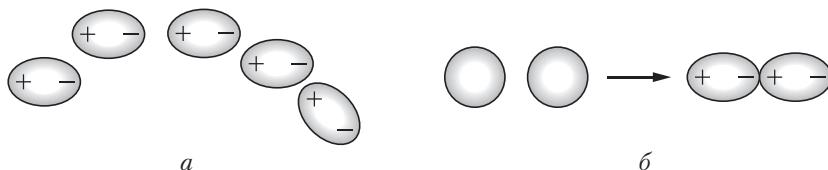
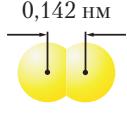
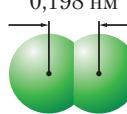
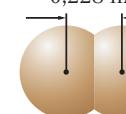
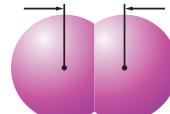


Рис. 41. Типы межмолекулярных взаимодействий: *a* — между полярными молекулами, *б* — между неполярными молекулами (образуются мгновенные диполи)

Следует иметь в виду, что молекулы с полярными связями могут быть в целом неполярными, то есть не представлять собой диполи. Например, молекулы $\overset{\delta-}{\text{O}}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ имеют линейное строение. Однако молекулы воды представляют собой диполи, так как имеют угловое строение (рис. 33, с. 81).

Величина сил межмолекулярного взаимодействия зависит от размеров молекул. Чем больше молекула, тем легче её внешние электроны притягиваются к другой молекуле и тем прочнее межмолекулярное взаимодействие. Этим объясняется переход от газообразного (F₂, Cl₂) к жидкому (Br₂) и твёрдому (I₂) состояниям вещества в ряду галогенов. Как известно, от фтора к йоду по группе радиус атомов растёт. Соответственно, растут и размеры образуемых ими молекул (табл. 14).

Таблица 14. Характеристики молекул галогенов

| Вещество | Фтор | Хлор | Бром | Йод |
|-----------------------------|---|---|---|--|
| Модели молекул и их размеры | 0,142 нм  | 0,198 нм  | 0,228 нм  | 0,266 нм  |
| Температуры кипения, °C | -188,2 | -34,1 | +58,8 | +184,4 |

Водородная связь

При изучении органических веществ вы познакомились с закономерностью: чем больше масса и размер молекулы, тем выше температуры плавления и кипения молекулярного вещества. Если следовать этой логике, то между молекулами воды межмолекулярное взаимодействие должно быть слабее, чем между молекулами водородных соединений других элементов VIA-группы. В ряду H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te у молекулы воды самая маленькая молекулярная масса — 18 а.е.м. Вода должна была бы плавиться при температуре примерно -100°C , а кипеть — при -80°C . На самом деле температуры плавления (0°C) и кипения (100°C) воды аномально высокие (рис. 42). Разберёмся, в чём тут причина.

Объяснить это явление можно наличием, помимо обычных межмолекулярных связей между молекулами воды, дополнительного особого типа межмолекулярного взаимодействия, которое получило название *водородная связь*.

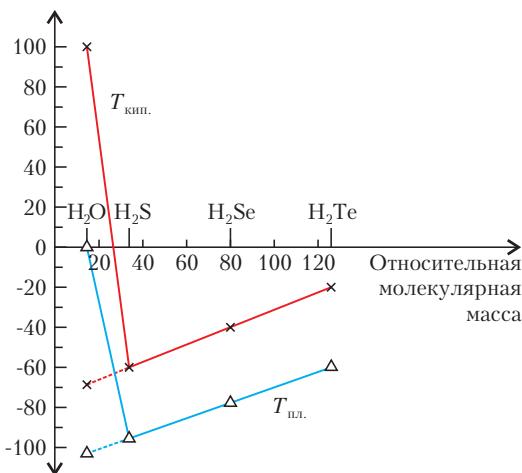


Рис. 42. Зависимость температур плавления и кипения водородных соединений элементов VIA-группы от относительной молекулярной массы молекул E_2S . Пунктиром обозначена зависимость, которая могла бы существовать в отсутствие водородной связи

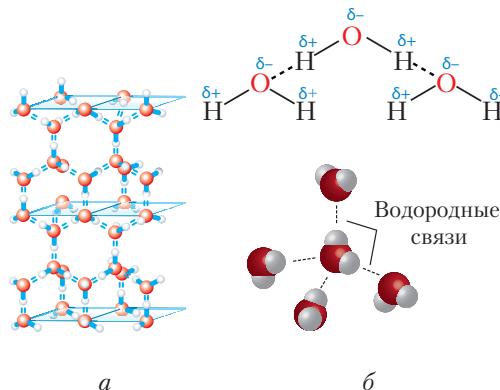


Рис. 43. Схема образования водородных связей между молекулами воды:
а — водородные связи в структуре льда;
б — строение молекулы воды и обозначение водородной связи

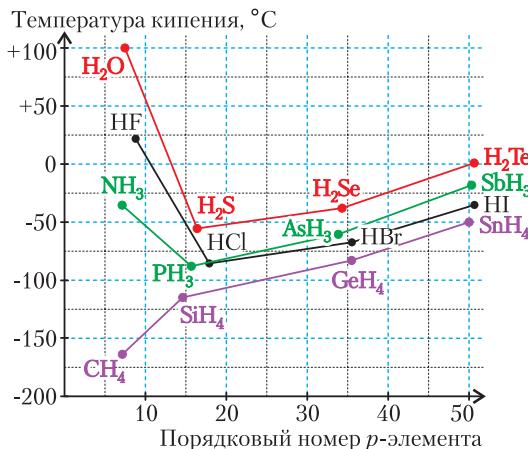


Рис. 44. Влияние водородной связи на температуру кипения водородных соединений *p*-элементов IVА–VIIА-групп

Под **водородной** понимают связь, образованную в результате электростатического взаимодействия между атомом водорода одной молекулы и более электроотрицательным атомом другой молекулы, несущим отрицательный заряд и имеющим неподелённую электронную пару.

Объясним механизм образования водородной связи с учётом электронного и пространственного строения молекул воды (рис. 43, а).

В силу полярности молекулы воды положительно заряженный атом водорода одной молекулы притягивается под действием электростатических сил к отрицательно заряженному атому кислорода другой молекулы (рис. 43, б). В этом взаимодействии присутствует и частичное ковалентное связывание между кислородом и водородом соседних молекул по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Оно возможно благодаря тому, что атом кислорода в молекуле воды в значительной степени оттягивает на себя общую электронную пару от водорода, как бы «опустошая» его атомную орбиталь. На этой «пустой» орбитали частично размещается неподелённая электронная пара атома кислорода соседней молекулы.

Водородная связь присутствует у всех веществ, содержащих атомы водорода, химически связанные с более электроотрицательным атомом. Но её проявление хорошо заметно при значительном различии электроотрицательностей водорода и связанного с ним ковалентной связью атома. Самые сильные водородные связи возникают в присутствии самых электроотрицательных элементов — фтора, кислорода и азота (рис. 44).

Водородная связь имеет энергию порядка 20–160 кДж/моль, что значительно ниже энергии химической связи (порядка 400–900 кДж/моль) и выше энергии межмолекулярного взаимодействия (2–10 кДж/моль).

Уникальность воды состоит в том, что молекулы H_2O способны образовывать разветвлённую сеть водородных связей — четыре на одну молекулу (рис. 43, б). Благодаря водородным связям вода обладает способностью существовать в условиях Земли сразу в трёх агрегатных состояниях — твёрдом, жидким и газообразном. При этом температурный диапазон от 0 до 100 °C благоприятен для существования всего живого на планете. Благодаря четырём водородным связям молекулы воды в твёрдом состоянии образуют ажурную кристаллическую структуру льда, похожую на структуру алмаза (рис. 43, а). Полости в этой структуре делают лёд менее плотным, чем жидкая вода, поэтому лёд не тонет и, покрывая водоёмы, не даёт им промёрзнуть до дна.

Прочные водородные связи образуются не только в воде, но и между молекулами неорганических и карбоновых кислот, фенолов, спиртов, амиака, аминов.

Вещества, способные образовывать межмолекулярные водородные связи, обычно заметно растворимы в воде, имеют относительно высокие температуры плавления и кипения, а также значительную вязкость, например глицерин и фосфорная кислота.

Водородные связи могут быть не только *межмолекулярными*, но и *внутримолекулярными*. Так, макромолекулы целлюлозы представляют собой длинные цепи с *внутримолекулярными* водородными связями, уложенные параллельно и соединённые между собой множеством *межмолекулярных водородных связей*. Это придаёт целлюлозе механическую прочность при сохранении эластичности (рис. 45, а). Водородные связи определяют формирование вторичной структуры макромолекул белка (рис. 45, б).

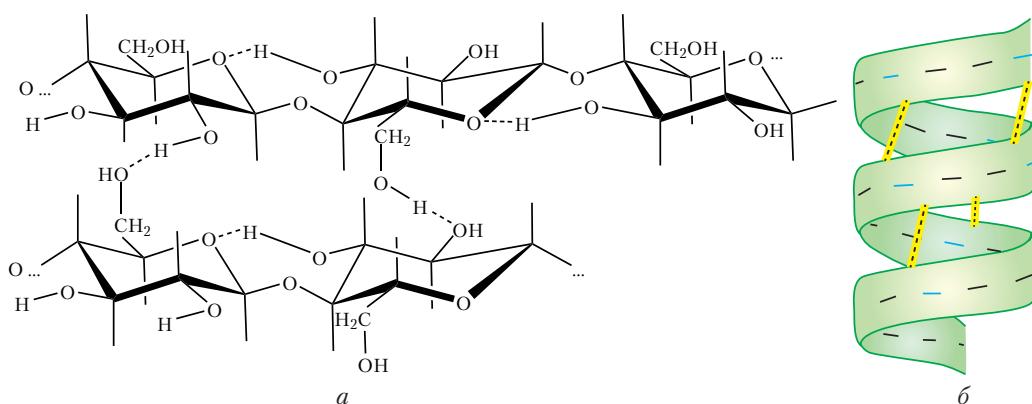


Рис. 45. Водородные связи в структуре: а — целлюлозы, б — белка

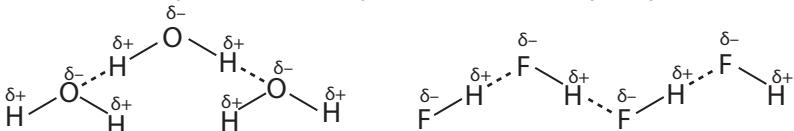
Агрегатное состояние молекулярных веществ определяется силами межмолекулярного взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электростатическую природу, но значительно слабее химической связи.

Водородная связь — это электростатическое взаимодействие между атомом водорода одной молекулы и более электроотрицательным атомом другой молекулы, несущим отрицательный заряд и имеющим неподелённую электронную пару. Водородные связи могут быть и внутримолекулярными.

Вопросы, задания, задачи

- Опишите образование водородных связей на примере: а) воды; б) фтороводорода:



- Приведите примеры веществ, при растворении которых в воде образуются водородные связи между молекулами воды и этого вещества.

- Учитывая, что образование водородных связей характерно для молекул веществ, содержащих группы OH, объясните малую летучесть и сравнительно высокую вязкость серной и фосфорной кислот.

- Расположите следующие молекулы в порядке увеличения сил межмолекулярного взаимодействия: H₂, He, F₂, Br₂, H₂O. Сравните эти вещества по температурам кипения.

- Укажите вещества, для которых возможно существование:

- межмолекулярной водородной связи — фтороводород, метан, уксусная кислота, пропанол-1, пропан;

- внутримолекулярной водородной связи — этиленгликоль, этанол, этан, полипептид, целлюлоза.

- Объясните, почему температура кипения амиака выше, чем температура кипения фосфина.

- Объясните характер зависимости температуры кипения водородного соединения ЭН_x от порядкового номера *p*-элемента Э, используя данные рисунка 44.

- Почему молекулярные кристаллические вещества, в отличие от ионных, после плавления практически не проводят электрический ток?

- Рассчитайте количество вещества в бруске льда объёмом 1 дм³. Плотность льда — 0,917 г/см³.

- Определите простейшую формулу вещества и изобразите схему образования водородных связей между молекулами вещества, в котором массовая доля углерода — 0,375, водорода — 0,125, кислорода — 0,500.



ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Изучая эту главу, вы ознакомитесь с основными понятиями теории химических реакций: классификация, признаки и условия протекания, тепловой эффект, скорость, необратимость и обратимость реакций. Вам предстоит выяснить характер зависимости скорости химической реакции от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, площади поверхности соприкосновения веществ и наличия катализатора. Вы получите представления о состоянии равновесия в обратимых реакциях и условиях его смещения.

Важнейшие понятия темы: классификация химических реакций, тепловой эффект химической реакции, экзо- и эндотермические реакции, скорость химической реакции, химическое равновесие.

§ 18. Классификация и общие характеристики химических реакций

Химические превращения можно классифицировать по ряду критериев.

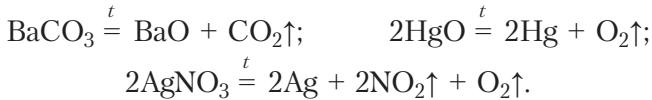
1. По числу и составу исходных, а также образующихся веществ различают реакции соединения, разложения, замещения и обмена.

Реакция соединения — это химическое превращение, в результате которого из двух или более веществ образуется одно новое вещество:



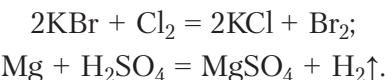
В реакциях соединения могут участвовать как простые, так и сложные вещества, но продуктами являются только **сложные вещества**.

Реакция разложения — это химическое превращение, в результате которого из одного сложного вещества образуется несколько новых — простых или сложных:



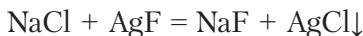
Разложению подвергаются только сложные вещества.

Реакция замещения — это химическое превращение, в результате которого атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в сложном:

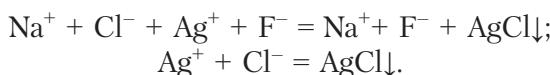


Реакция обмена — это химическое превращение, в результате которого два сложных вещества обмениваются своими составными частями.

Например:

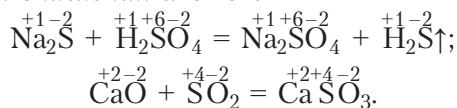


или в ионной форме, известной вам с 9-го класса:

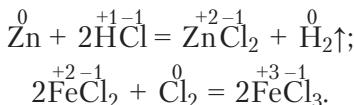


2. По признаку изменения степеней окисления атомов в химических превращениях выделяют окислительно-восстановительные реакции и *реакции без изменения степени окисления атомов*.

Реакции обмена, некоторые реакции соединения и разложения протекают *без изменения степени окисления атомов*:



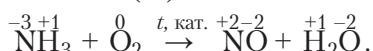
Реакции замещения, некоторые реакции разложения и соединения сопровождаются *изменением степени окисления атомов*:



Отметим, что изменением степеней окисления атомов сопровождаются почти все реакции с участием простых веществ.

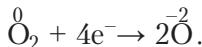
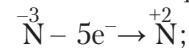
Окислительно-восстановительные реакции осуществляются за счёт перехода электронов от атомов одних элементов к атомам других, в результате чего и происходит изменение степеней окисления. При этом число электронов, *отданных восстановителем*, равно числу электронов, *принятых окислителем*. Это равенство называется, как вам известно, *электронным балансом* и используется для расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Пример 1. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции промышленного получения оксида азота(II) из аммиака:

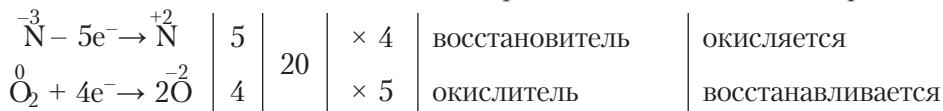


Решение

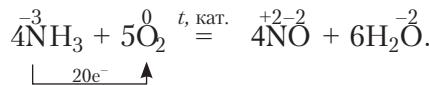
Как видно из схемы, атом азота N повышает степень окисления от -3 до +2, значит, теряет 5 электронов. Каждый из двух атомов кислорода O понижает степень окисления от 0 до -2, следовательно, двухатомная молекула кислорода присоединяет 4 электрона:



Наименьшее общее кратное для чисел 4 и 5 равно 20. Коэффициенты находим делением кратного на число электронов. Они представляют собой множители для достижения электронного баланса 20 электронов:



Расставим коэффициенты:



3. По признаку выделения или поглощения теплоты химические реакции подразделяют на **экзотермические** и **эндотермические**.

Экзотермическими называют реакции, сопровождающиеся **выделением теплоты во внешнюю среду**.

Выделяющуюся теплоту в уравнении реакции обозначают символом Q со знаком плюс, указывая таким образом, что система передаёт свою энергию окружающей среде. Энергия может передаваться также в виде светового излучения или электрической энергии. Обычно экзотермические реакции используют для получения теплоты. Типичный пример — реакция горения метана:



Эндотермическими называют реакции, сопровождающиеся **поглощением теплоты из внешней среды**. Убывающую теплоту в уравнении реакции обозначают символом Q со знаком минус:

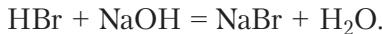
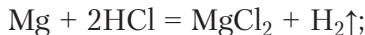
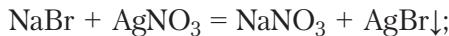


4. По признаку полноты превращения исходных веществ в конечные химические реакции делят на необратимые и обратимые.

Необратимыми называют химические реакции, протекающие в данных условиях с полным превращением хотя бы одного из исходных веществ в продукты реакции.

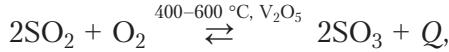
Если реагирующие вещества взяты в стехиометрических количествах, то все они прореагируют полностью в случае необратимой химической реакции.

К необратимым относятся реакции с интенсивным выделением теплоты (например, горения: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$), а также реакции в растворах с образованием малорастворимых (\downarrow), газообразных (\uparrow) или малодиссоциирующих (например, воды) веществ:



Обратимыми называют химические реакции, способные протекать в данных условиях одновременно в прямом и обратном направлениях. В ходе обратимой реакции исходные вещества превращаются в продукты не полностью потому, что одновременно из продуктов образуются исходные вещества.

В уравнениях обратимых реакций знак равенства заменяют противоположно направленными стрелками. Например, обратимы реакции получения оксида серы(VI):



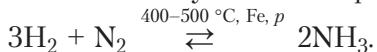
а также взаимодействия азота с кислородом, которое становится ощутимым лишь выше 2000°C и протекает в атмосфере при разрядах молнии.

5. По условиям проведения реакции делят на *катализитические* и *некатализитические*.

Катализитические реакции протекают с участием катализаторов.

Катализаторы — это вещества, которые ускоряют химические реакции, но не входят в состав продуктов превращений.

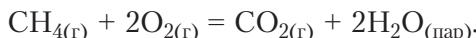
Катализатор указывают над знаком равенства или обратимости реакции, как правило, с краткими обозначениями условий её протекания (t, p), например:



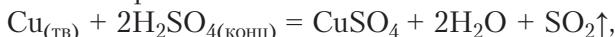
Многие реакции протекают с достаточной скоростью только в присутствии катализатора. Так, известно, что чистый пероксид водорода устойчив и разлагается при 20°C со скоростью менее 0,5 % в год. Однако при наличии малого количества примесей, например соединений меди, железа, марганца, серебра, многих органических веществ, пероксид водорода неустойчив даже в разбавленных растворах:



6. По наличию границы раздела фаз выделяют реакции *гомогенные* и *гетерогенные*. Химические реакции, протекающие во всём объёме однородной реакционной среды (например, в смеси газов, в растворе двух солей в воде), называют *гомогенными*. Например:

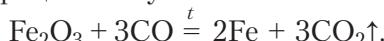


Реакции, протекающие на поверхности соприкосновения разных веществ в неоднородной среде, являются *гетерогенными*. Такую поверхность называют границей раздела фаз, понимая под фазой однородную по составу и свойствам часть системы. Например, в реакции меди с концентрированной серной кислотой, уравнение которой:



твёрдая медь отделена от жидкой серной кислоты видимой границей — поверхностью кусочка меди. С поверхности меди поднимаются пузырьки газа — SO_2 . Эта реакция является гетерогенной. К гетерогенным относят реакции растворения металлов и их оксидов в кислотах, горение твёрдых веществ в кислороде, взаимодействие между кислотными и основными оксидами и др.

В качестве примера гетерогенной химической реакции можно привести высокотемпературный процесс получения железа из оксида железа Fe_2O_3 :



Гетерогенные химические реакции протекают на поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Гомогенными называют химические реакции, протекающие в однородной среде в отсутствие поверхности соприкосновения разных веществ.

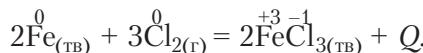


В ряде случаев реакции, медленно протекающие в растворах или в парах, ускоряются при введении твёрдого катализатора. Так, известная вам реакция синтеза аммиака из азота и водорода ускоряется в присутствии железа; V_2O_5 применяют в реакции окисления SO_2 при синтезе серной кислоты. По признаку наличия границы раздела фаз эти реакции относят к гетерогенным, называя их реакциями гетерогенного катализа.

Пример 2. Дайте характеристику реакции горения железа в хлоре, протекающей с образованием хлорида железа(III) и сопровождающейся интенсивным выделением теплоты и света.

Решение

Составим уравнение реакции и отметим степени окисления атомов, агрегатное состояние исходных веществ и тепловой эффект:



Укажем, что это реакция:

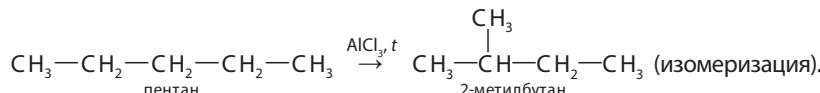
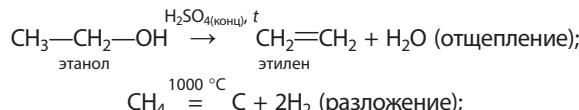
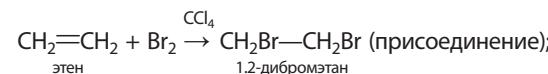
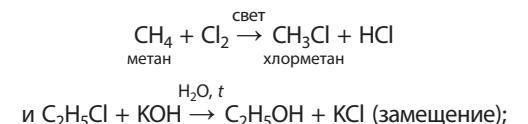
- 1) *соединения*, так как из двух простых исходных веществ — железа и хлора образуется *одно* новое — сложное вещество хлорид железа(III);
 - 2) *окислительно-восстановительная*, так как в ходе реакции изменяются степени окисления атомов железа и хлора;
 - 3) *экзотермическая*, потому что горение сопровождается выделением теплоты;
 - 4) *необратимая* как реакция горения с интенсивным выделением теплоты;
 - 5) *некаталитическая*, так как протекает без катализатора;
 - 6) *гетерогенная*, так как протекает на поверхности раздела твёрдого и газообразного веществ.



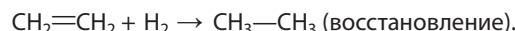
Классификация реакций в органической химии

При классификации реакций в органической химии различают реакции: замещения атома или групп атомов в молекуле органического соединения; присоединения атомов или групп атомов к молекуле органического соединения; отщепления атомов от молекулы без разрыва связей C—C; разложения как процесса разрыва связей с образованием более простых веществ; изомеризации как процесса изменения строения молекулы с сохранением её состава.

Примерами могут служить следующие превращения:



По признаку изменения степеней окисления атомов в молекуле органического вещества, как и в случае неорганических веществ, различают реакции окисления (с участием кислорода, перманганата калия KMnO_4 , хромата и дихромата калия — K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) и реакции восстановления (с участием водорода, LiAlH_4 и др.):

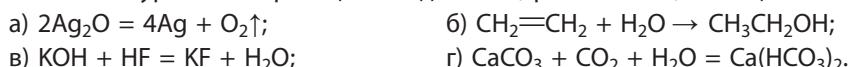


Химические реакции характеризуют:

- по числу и составу исходных и образующихся веществ (реакции соединения, разложения, замещения и обмена);
- по признаку изменения степеней окисления атомов в химических превращениях (окислительно-восстановительные реакции и реакции без изменения степеней окисления атомов);
- по выделению или поглощению теплоты (экзотермические и эндотермические);
- по наличию катализатора (кatalитические и некаталитические);
- по наличию поверхности соприкосновения реагентов, называемой границей раздела фаз (гетерогенные и гомогенные реакции).

Вопросы, задания, задачи

1. Укажите уравнения реакций соединения, разложения, замещения и обмена:

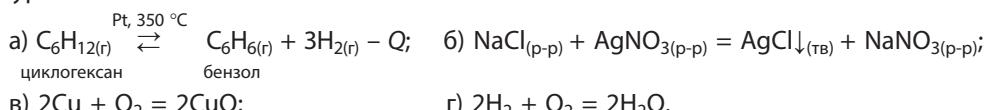


2. Какая из двух приведённых реакций обратима?



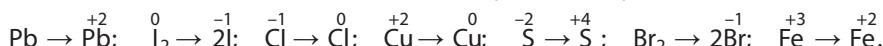
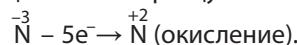
Дайте объяснение.

3. Укажите, гомогенной или гетерогенной является каждая из реакций, представленная уравнением:



4. Составьте уравнения реакций: а) обмена между MgO и HCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ;
 б) замещения между Zn и HCl , Zn и H_3PO_4 .

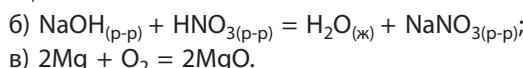
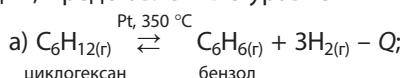
5. Дополните схемы превращений по образцу:



6. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



7. Охарактеризуйте по шести изученным признакам классификации химические реакции, представленные уравнениями:



8. Докажите, что реакция нейтрализации не является окислительно-восстановительной.

9. Дайте полную характеристику реакции между простыми веществами, атомы которых имеют электронную конфигурацию $[Ne]3s^1$ и $[He]2s^22p^5$.

10. Рассчитайте количество (моль) вещества и число электронов, которые перейдут от восстановителя к окислителю при полном растворении в серной кислоте алюминия массой 2,7 г.

*Подготовьте сообщение «Окислительно-восстановительные процессы в природе, технике, быту».



§ 18.1

§ 19. Тепловые эффекты химических реакций

Протекание химических реакций всегда сопровождается выделением или поглощением энергии.

Тепловой эффект реакции — это количество теплоты Q , выделяющейся или поглощающейся в ходе превращения, если количества реагентов (моль) соответствуют стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

От чего зависит величина теплового эффекта химической реакции?

В ходе химической реакции протекают два процесса — разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Разрыв химических связей всегда идёт с затратой энергии, сопровождается поглощением теплоты Q_1 и является эндотермическим процессом. Образование новых химических связей — экзотермический процесс, протекающий с выделением теплоты Q_2 . Алгебраическая сумма тепловых эффектов этих стадий представляет собой общий тепловой эффект реакции Q : $Q = Q_1 + Q_2$.

В качестве примера определим значение теплового эффекта реакции образования оксида азота(II) из простых веществ:

| | | | | | |
|---|-------------------------------------|---|-----------------------|---|---|
| Уравнение реакции | N_2 | + | O_2 | = | 2NO |
| Стехиомет- рическое количество | 1 моль | | 1 моль | | 2 моль |
| Энергия связи | 945 кДж/моль · 1 моль | | 494 кДж/моль · 1 моль | | 632 кДж/моль · 2 моль |
| Изменение энергии | Затрачено на разрыв связей 1443 кДж | | | | Выделилось при образо- вании связей 1264 кДж |

Проанализируем записи.

При разрыве связей $\text{N}\equiv\text{N}$ в 1 моль азота и связей $\text{O}=\text{O}$ в 1 моль кислорода поглощается соответственно 945 кДж и 494 кДж теплоты, в сумме $Q_1 = -1439$ кДж.

С другой стороны, при образовании связей в 1 моль NO выделяется 632 кДж, в расчёте на два моля оксида азота(II) 1264 кДж, то есть $Q_2 = 1264$ кДж.

Общий тепловой эффект реакции Q равен сумме тепловых эффектов Q_1 и Q_2 :

$$Q = Q_1 + Q_2 = -1439 \text{ кДж} + 1264 \text{ кДж} = -175 \text{ кДж.}$$

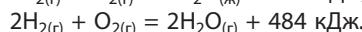
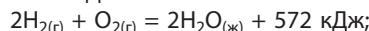
Отрицательное значение теплового эффекта показывает, что данная реакция является *эндотермической* и протекает в соответствии с *термохимическим уравнением*:



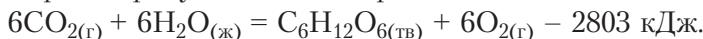
Термохимическими называют уравнения, в которых указаны значения тепловых эффектов.



Величина теплового эффекта реакции зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов, поскольку при протекании процессов плавления или парообразования расходуется теплота внешней среды. При переходе из жидкого в твёрдое состояние, из пара в жидкость теплота, наоборот, выделяется. Поэтому в термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние: вещество (г) — газ; (ж) — жидкость; (тв) или (к) — твёрдое или кристаллическое. Так, тепловой эффект реакции сгорания водорода в случае образования воды в жидком или газообразном состоянии *различается* на 88 кДж, так как теплота парообразования воды составляет 44 кДж/моль:



Для осуществления эндотермических реакций необходимо постоянно передавать системе энергию в виде теплоты, электромагнитного излучения (свет, ультрафиолетовое излучение), электричества и др. Так, *эндотермические реакции* либо протекают при высоких температурах (например, разложение карбонатов, нитратов и гидроксидов щёлочноземельных металлов), либо требуют подведения электрической энергии (электролиз, образование NO в грозовом разряде) или энергии света (образование озона в атмосфере под действием ультрафиолетового излучения). Эндотермическим процессом является фотосинтез, в котором энергия солнечного света поглощается и запасается в виде химической энергии продуктов — кислорода и глюкозы:

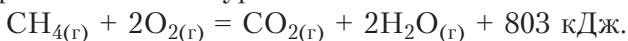


Экзотермические реакции либо не требуют нагревания, либо для начала реакции нужно небольшое нагревание: например, водород со фтором реагирует мгновенно, а для взаимодействия водорода с кислородом смесь газов необходимо нагреть.

Величина теплового эффекта реакции определяется экспериментально в специальном приборе — калориметре, уже знакомом вам по урокам физики в 8-м классе. Результаты измерений приводят к определённым условиям. Обычно это давление 100 кПа и температура 25 °С (298,15 К), что необходимо для сравнения и обобщения экспериментальных данных.

Рассмотрим примеры термохимических расчётов.

Пример 1. Рассчитайте количество теплоты, выделяющейся в результате полного сгорания в кислороде метана объёмом 6,72 м³ (н. у.) в соответствии с термохимическим уравнением:



Дано:

$$V(\text{CH}_4) = 6,72 \text{ м}^3$$

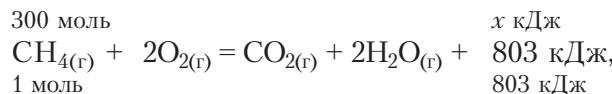
$Q = ?$

Решение

1. Рассчитаем количество (моль) сгоревшего метана, принимая во внимание, что 6,72 м³ — это 6720 дм³:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} = \frac{6720 \text{ дм}^3}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 300 \text{ моль.}$$

2. На основании термохимического уравнения имеем:



$$\text{откуда: } Q = \frac{300 \text{ моль} \cdot 803 \text{ кДж}}{1 \text{ моль}} = 240\,900 \text{ кДж} = 240,9 \text{ МДж.}$$

Ответ: $Q = 240,9 \text{ МДж.}$

Пример 2. Рассчитайте массу натрия, сгоревшего в избытке кислорода в соответствии с термохимическим уравнением:



если в результате реакции выделилось 51 кДж теплоты.

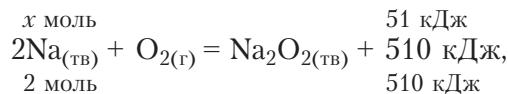
Дано:

$$Q = 51 \text{ кДж}$$

$m(\text{Na}) = ?$

Решение

1. Найдём количество натрия, используя термохимическое уравнение реакции:



$$\text{откуда: } x = \frac{2 \text{ моль} \cdot 51 \text{ кДж}}{510 \text{ кДж}} = 0,2 \text{ моль.}$$

2. Рассчитаем массу натрия:

$$m(\text{Na}) = n(\text{Na}) \cdot M(\text{Na}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 23 \text{ г/моль} = 4,6 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{Na}) = 4,6 \text{ г.}$

Методы калориметрии широко применяются для определения *теплотворной способности* (теплоты сгорания) топлива. Значения *энергетической ценности пищи* (калорийности) также основаны на измерении теплоты сгорания продукта в калориметре с учётом поправок, принятых в диетологии — науке о правильном питании.

Общепринятой практикой является приближённый расчёт калорийности продуктов. Так, для углеводов и белков калорийность считается равной примерно 4 ккал/г, а для жиров — 9 ккал/г (1 ккал = 4,184 кДж). На примере данных нескольких упаковок с продуктами питания убедитесь в этом самостоятельно (рис. 46).



Рис. 46. Этикетки с указанием калорийности

Термохимические уравнения позволяют:

а) определить количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в ходе реакции, если известны её тепловой эффект и количества (моль) участников реакции;

б) рассчитать количества (моль) веществ, вступивших в реакцию, если известно количество выделившейся или поглотившейся теплоты и тепловой эффект реакции.

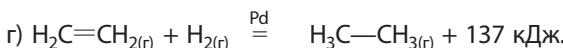
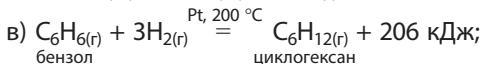
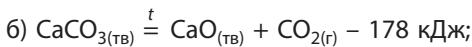
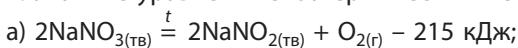
Химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании этой реакции.

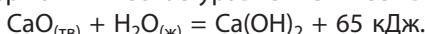
В термохимическом уравнении реакции указывают агрегатное состояние всех веществ и величину теплового эффекта реакции.

Вопросы, задания, задачи

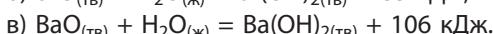
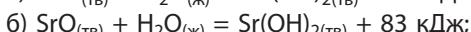
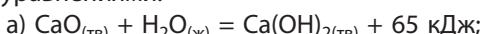
1. Укажите уравнения экзотермических и эндотермических реакций:



2. Рассчитайте количество теплоты, выделившейся при взаимодействии CaO количеством 0,2 моль с водой. Термохимическое уравнение имеет вид:



3. Реакции оксидов кальция, стронция и бария с водой описываются термохимическими уравнениями:



Пусть масса каждого из оксидов равна 100 г. В случае какой из реакций выделится наибольшее количество теплоты?

4. Рассчитайте объём (н. у.) метана, сгоревшего в кислороде, в соответствии с термохимическим уравнением: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 803 \text{ кДж}$, если в результате реакции выделилось 80,3 кДж теплоты.

5. При сгорании угля с образованием углекислого газа выделяется большое количество теплоты в соответствии с термохимическим уравнением:



Рассчитайте количество теплоты, выделившейся при получении оксида объёмом 10 дм³ (н. у.).

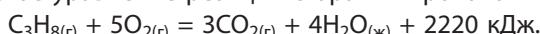
6. Жидкий пентан C_5H_{12} количеством 0,1 моль сожгли в кислороде, в результате чего выделился 351 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции и составьте её термохимическое уравнение, если известно, что вода получена в жидком состоянии.

7. Тепловой эффект реакции сгорания углерода до CO_2 равен 394 кДж/моль, а теплота сгорания 1 моль пентана с образованием воды в виде пара составляет 3245 кДж. Сопоставьте количество теплоты, выделяемой при сгорании углерода и пентана одинаковой массы.

8. Реакция изомеризации *n*-пентана (газ) в 2-метилбутан (газ) протекает с выделением 7,1 кДж/моль теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции. Рассчитайте количество пентана, вступившего в реакцию, если известно, что в ходе эксперимента выделилось 2,0 кДж теплоты.

9. В результате полного термического разложения образца оксида серебра(I) выделился кислород объёмом (н. у.) 6,72 дм³ и поглотилось 18,6 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции и составьте её термохимическое уравнение.

10. Термохимическое уравнение реакции сгорания пропана имеет вид:



Сколько теплоты выделяется при сгорании пропана количеством 0,1 моль, если продуктом реакции будет водяной пар? Теплота испарения воды составляет 44 кДж/моль.



§ 20. Скорость химических реакций

Одни химические реакции протекают быстро, другие — медленно. Так, процесс превращения древесины в каменный уголь длится сотни миллионов лет (рис. 47, а). Ржавление изделий из железа под действием влажного воздуха идет многие годы (рис. 47, б). Горение на воздухе бумаги (целлюлозы) про-

исходит за секунды (рис. 47, в). Практически мгновенно идет реакция нейтрализации щёлочи сильной кислотой.

Следовательно, химические реакции имеют разную скорость. **Скорость химической реакции** показывает изменение концентрации вступающего в реакцию или образующегося в ней вещества в единицу времени. Это **физическая величина**, обозначается буквой v .

Скорость реакций по мере их протекания изменяется. Поэтому обычно говорят о *средней скорости реакции* в определённый промежуток времени.

Для количественного определения скорости в качестве примера рассмотрим гомогенную химическую реакцию окисления оксида азота(II) кислородом до оксида азота(IV):



Рис. 47. Медленные и быстрые химические реакции: а — превращение древесины в каменный уголь, б — ржавление железа, в — горение бумаги

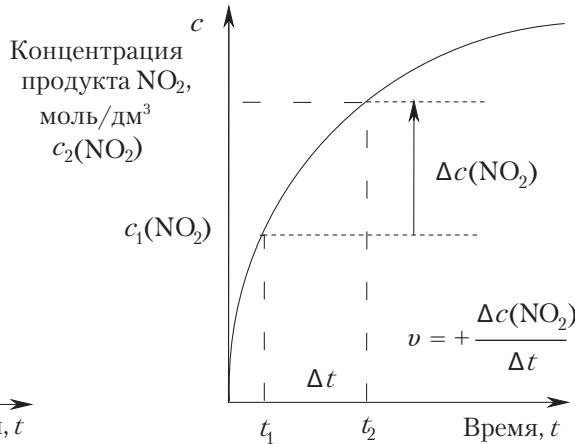
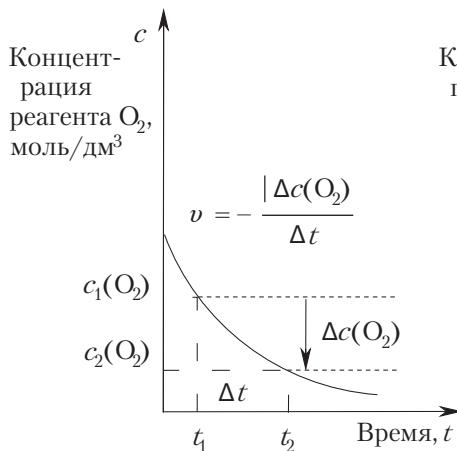
В промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ количества (моль) исходных веществ (реагентов) $n(\text{NO})$ и $n(\text{O}_2)$ уменьшаются, а количество продукта реакции $n(\text{NO}_2)$ увеличивается. Мы знаем, что величина отношения количества n вещества X к объему реакционной смеси V называется *молярной концентрацией* $c(X)$:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V}, \text{ причём } \Delta c(X) = \frac{\Delta n(X)}{V}.$$

Таким образом, в реакционной смеси определённого объёма V изменение количеств (моль) участников реакции пропорционально изменению их молярных концентраций Δc .



Для определения величины *скорости реакции* и необходимо знать изменение количества (моль) $\Delta n = n_2 - n_1$ одного из веществ (NO , O_2 или NO_2), произошедшее в промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$, и объём реакционной смеси V .



Изменение концентраций реагента O_2 и продукта NO_2 за промежуток времени от t_1 до t_2

Математическое выражение скорости реакции по отношению к *любому* заданному участнику X можно представить следующим образом:

$$v = \pm \frac{\Delta c(X)}{\Delta t} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}),$$

где $\Delta c(X)$ — изменение молярной концентрации вещества X за время Δt .

Так как *скорость реакции* является положительной величиной, а концентрация реагентов NO и O_2 уменьшается, то в выражение скорости для исходных веществ ставят знак «минус». Концентрация продуктов возрастает, следовательно, в выражение ставят знак «плюс».

Если коэффициенты в уравнении химической реакции не равны единице, то скорость, измеренная для разных веществ, различается.

Скорость реакции определяется химической природой реагирующих веществ.

Вещества, вступающие в химические реакции, различаются *составом и строением, типом химической связи, числом и прочностью* этих связей. Как следствие, реагенты обладают разной реакционной способностью. Рассмотрим в качестве примера скорость взаимодействия разных металлов с сильной и слабой кислотами.

Если опустить в пробирки с разбавленной соляной кислотой кусочки магния и железа одинакового размера и формы, то можно увидеть, что в пробирке с магнием наблюдается бурное выделение водорода и сильное разогревание. В пробирке с железом пузырьки газа выделяются гораздо медленнее, а температура поднимается лишь немного. Следовательно, скорость взаимодействия металла с кислотой зависит от его активности.

При замене сильной хлороводородной кислоты на слабую уксусную кислоту той же молярной концентрации скорость реакции магния и железа существенно уменьшается. Итак, скорость взаимодействия металла с кислотой зависит от природы обоих реагентов — как металла, так и кислоты.

Для протекания химической реакции необходимо, чтобы реагирующие частицы *столкнулись друг с другом*. Однако этого условия недостаточно, так как при столкновении неизбежно произойдёт реакция. Так, при атмосферном давлении и комнатной температуре каждая молекула в различных газах (N_2 , O_2 , Ar и др.) испытывает около 5 млрд столкновений ежесекундно. Если бы все столкновения частиц приводили к химической реакции, то любое химическое превращение завершалось бы за тысячные доли секунды. Раз этого не происходит, значит, не все столкновения эффективны. Для того чтобы химическое превращение произошло, частицам необходимо обладать энергией, достаточной для разрушения или перестройки химических связей в исходных веществах.

В процессе химического взаимодействия молекулы должны пройти через особое *переходное состояние, в котором они особенно активны*. Для достижения такого состояния требуется затратить *энергию*.

Энергия активации — это *минимальная энергия, которую необходимо сообщить частицам реагирующих веществ для перевода в активное состояние*.



Растворение
металла в
растворе
хлороводорода



Хаотическое
движение
молекул

ние, обеспечивающее протекание химической реакции при их столкновении (рис. 48).

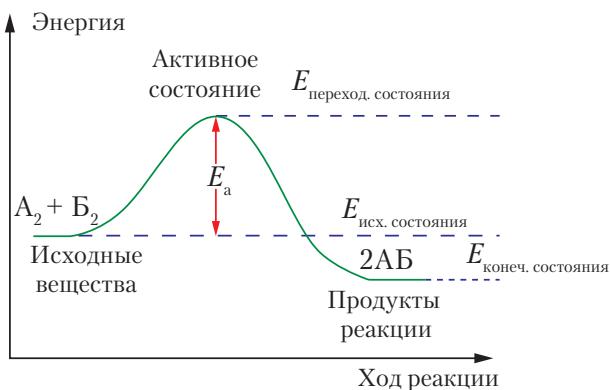


Рис. 48. Энергетическая диаграмма хода реакции $A_2 + B_2 = 2AB + Q$

При одинаковой температуре скорости химических реакций сильно различаются в основном из-за величины энергии активации, обозначаемой E_a (кДж/моль). Чем меньше величина E_a , тем более низкий «энергетический барьер» требуется преодолеть реагентам и тем больше скорость реакции.

В ряде случаев для инициирования экзотермических реакций реагенты необходимо вначале разогреть, чтобы перевести реагирующие вещества в активное состояние. Например, спичка вспыхнет при трении, а газовая горелка зажжётся от горящей спички.

Скорость химической реакции — это изменение концентрации вступающего в реакцию или образующегося в ней вещества в единицу времени.

Количественно скорость реакции по отношению к любому заданному участнику выражается как отношение изменения молярной концентрации этого участника к интервалу времени, за которое произошло изменение.

Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ.

Для протекания химической реакции реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом и обладать энергией, достаточной для разрушения связей в исходных веществах.

Вопросы, задания, задачи

- Как по мере протекания реакции изменяются количества (моль) и молярные концентрации (моль/дм³): а) реагентов; б) продуктов?
- Как изменяется скорость реакции по мере её протекания?
- Почему для вычисления скорости реакции требуется, чтобы объём реакционной смеси был постоянным?
- Как рассчитывают среднюю скорость химической реакции исходя из уравнения реакции, объёма реакционной смеси и изменения количества (моль) одного из веществ за интервал времени $t_2 - t_1$? Напишите соответствующее выражение.
- Исходя из представлений об энергии активации, объясните, почему для протекания экзотермических реакций в ряде случаев необходимо предварительное нагревание реагентов.
- Поясните физический смысл выражения: «Скорость химической реакции равна 2 моль/(дм³ · с)».
- В сосуде объёмом 8 дм³ протекает реакция $2A_{(r)} + B_{(r)} = 2B_{(r)}$. Через 2 мин после начала реакции количество В составило 4,8 моль. Определите скорость: а) образования вещества В; б) расходования вещества Б.
- Реакция гидрирования бензола $C_6H_{6(r)} + 3H_{2(r)} = C_6H_{12(r)}$ протекала в реакторе объёмом 20 дм³. Исходное количество водорода составляло 0,5 моль, а через 10 мин оно оказалось равным 0,3 моль. Рассчитайте в указанном интервале времени скорость: а) расходования водорода; б) образования циклогексана.
- В процессе превращения озона в кислород $2O_3 = 3O_2$ молярная концентрация озона уменьшилась на 0,02 моль/дм³. На какую величину возросла молярная концентрация кислорода?
- В начале реакции, протекающей согласно уравнению $2CO + O_2 = 2CO_2$, концентрация кислорода в реакторе была равна 0,03 моль/дм³. Через 20 с она оказалась равной 0,02 моль/дм³. Рассчитайте скорость окисления CO в указанном интервале времени. Как при этом изменились молярные концентрации CO и CO₂?



§ 21. Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Знание скоростей химических реакций и закономерностей их протекания имеет большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности от скорости реакций зависят конструкция, размеры и производительность аппаратуры и даже безопасность производства.

Как было отмечено в предыдущем параграфе, скорость химической реакции определяется природой реагирующих веществ. Но скорость можно увеличить или уменьшить, изменяя условия протекания реакции.

К факторам, существенно влияющим на скорость химических реакций, относятся *концентрация реагентов, температура, наличие и природа катализатора, площадь поверхности соприкосновения реагентов*.



Влияние
концентрации
реагента
на скорость
реакции

Концентрация реагирующих веществ

Скорость реакции пропорциональна числу столкновений, которые претерпевают частицы реагирующих веществ. Чем выше концентрации исходных веществ в реакционной смеси (растворе), тем чаще их частицы сталкиваются между собой, что и приводит к увеличению скорости реакции.

Температура

Скорость большинства химических реакций сильно зависит от температуры. Эту зависимость в 1884 году установил голландский химик Я. Х. Вант-Гофф — первый лауреат Нобелевской премии по химии. Он сформулировал правило, названное впоследствии его именем.

При повышении температуры на каждые 10 °C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.



Математическое выражение зависимости скорости реакции от температуры имеет вид:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t / 10},$$

v_2 — скорость реакции при более высокой температуре t_2 ;

v_1 — скорость реакции при более низкой температуре t_1 ;

Δt — разность температур t_2 и t_1 ;

γ — коэффициент Вант-Гоффа, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 °C.

Так, если $\gamma = 3$, а при 20 °C реакция длится около 10 часов, то при 100 °C она пройдёт примерно за 6 секунд. Для большинства практически значимых реакций γ имеет значения от 2 до 4.

Изучая, как изменяются свойства полимеров, лекарств, масел, смазок и многих других материалов в процессе хранения, их выдерживают некоторое время при повышенных температурах. Это значительно ускоряет химические реакции распада, гидролиза, окисления веществ и другие естественные процессы, протекание которых в итоге приводит к непригодности материалов и изделий из них. Такой способ тестирования называют *ускоренным старением* и используют для предварительной оценки полезного *срока службы* изделий или *срока их годности* (хранения).



Выдерживание бумаги при 100 °C в течение 24 часов соответствует сроку её хранения в течение 6–8 лет при комнатной температуре. Этот приём необходим для определения продолжительности использования книг и документов.

Уменьшение температуры хранения пищевых продуктов замедляет химические процессы их порчи: окисления, разложения и др. Так, срок годности сливочного масла при температурах хранения +3, -6 и -16 °C составляет соответственно 35, 60 и 120 суток.

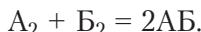
Катализаторы

Проведение химических реакций в присутствии *катализаторов* является одним из основных способов увеличения скорости превращений веществ.

Катализ — это процесс ускорения химической реакции под действием катализатора.

Напомним, что катализаторы ускоряют химические реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Количество катализатора, в отличие от других реагентов, практически не изменяется после реакции. Химические реакции в присутствии катализатора протекают быстрее, поскольку он обеспечивает альтернативный путь превращения.

Рассмотрим действие катализатора на примере реакции:



Без катализатора эта реакция протекает медленно. *Катализатор* K быстро реагирует с одним из исходных веществ, например A₂, и образует реакционноспособное *промежуточное соединение* A₂K:



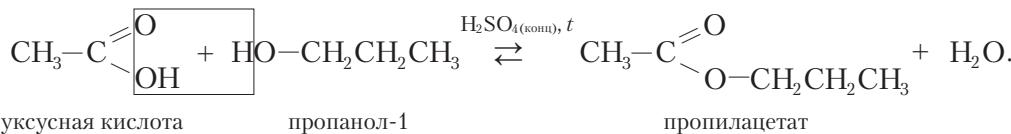
Промежуточное соединение A₂K активно взаимодействует с другим реагентом — B₂, превращаясь в продукт реакции AB. Катализатор K высвобождается без изменения:



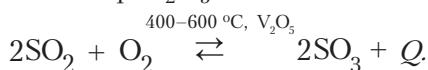
Взаимодействие реагентов A₂ и B₂ по многостадийному *каталитическому пути* в целом протекает гораздо быстрее, чем без катализатора.

Катализатор многократно вступает в химическое взаимодействие с участниками превращения, но свой химический состав восстанавливает. Катализатор не включается в продукты реакции.

Например, *реакция этерификации* между карбоновой кислотой и спиртом протекает значительно быстрее в присутствии сильной минеральной кислоты:



Для окисления оксида серы(IV) SO_2 в оксид серы(VI) SO_3 кислородом воздуха используют катализатор V_2O_5 :



Скорость этой реакции в присутствии катализатора увеличивается примерно в 10 000 раз.

Площадь поверхности соприкосновения реагирующих веществ

На скорость *гетерогенных реакций* сильное влияние оказывает величина площади поверхности соприкосновения реагентов. Проведём два эксперимента и убедимся в этом. Для этого в две пробирки нальём разбавленную соляную кислоту равных объёмов. В первую пробирку опустим кусочек мрамора (CaCO_3), а во вторую — мраморную крошку (CaCO_3) той же массы. Видно, что более интенсивное выделение газа происходит в пробирке с крошкой, и реакция с ней протекает быстрее, чем с кусочком мрамора.

Из повседневного опыта нам известно, что деревянные стружки и щепки сгорают быстрее, чем полено из того же дерева и той же массы. Это объясняется тем, что у стружек общая площадь горящей поверхности намного больше, чем у полена.

Таким образом, большая площадь поверхности соприкосновения реагентов обеспечивает большую вероятность контакта взаимодействующих частиц и увеличение скорости *гетерогенных реакций*. Предельным случаем «дробления» реагентов является их растворение и использование в виде растворов.

На скорость химических реакций влияют концентрация реагентов, температура, наличие катализатора и площадь поверхности соприкосновения реагентов.

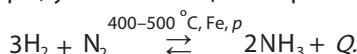
Катализаторы, обеспечивая альтернативный путь превращения, ускоряют химические реакции, но не входят в состав конечных продуктов превращений.

Вопросы, задания, задачи

1. Укажите расположение магния, цинка, железа и меди в ряду активности металлов. Как это отражается на скорости их реакции с растворами кислот?

2. Почему для протекания химической реакции, как правило, недостаточно простого столкновения частиц реагентов? Какие процессы предшествуют образованию новых связей в продуктах реакции?

3. Что такое энергия активации реакции? Почему молекулы реагентов, имеющие запас энергии меньше, чем E_a , не вступают в химическую реакцию?
4. Предложите пути увеличения скорости реакции: $2\text{Al(OH)}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - Q$.
5. Почему скорость большинства реакций возрастает при повышении температуры?
6. Почему многие лекарства хранят в холодильнике?
7. Какие вещества называются катализаторами? Приведите примеры известных вам реакций, протекающих в присутствии катализаторов.
8. Перечислите все факторы, увеличивающие скорость реакции синтеза аммиака:



9. В закрытом сосуде постоянного объёма протекает химическая реакция: $\text{A}_{(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{B}_{(r)}$. До начала реакции молярная концентрация А составляла 5 моль/дм³. Скорость реакции по веществу А равна 0,06 моль/(дм³ · с). Рассчитайте концентрацию вещества А через 20 с после начала реакции.

10. В химический реактор объёмом 50 дм³ ввели газообразное вещество А количеством 20 моль и газообразное вещество Б количеством 60 моль, между которыми произошла реакция $\text{A(g)} + 2\text{B(g)} = \text{B(g)}$. Через 3 минуты концентрация вещества А уменьшилась наполовину. Определите скорость расходования вещества Б.



Лабораторный опыт 2. Исследование влияния температуры и концентрации кислоты на скорость взаимодействия цинка и соляной кислоты

§ 21.1

Реактивы: цинк, хлороводородная кислота с концентрацией 1 моль/дм³ (3,6 %) и с концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,36 %).

I. Влияние концентрации

1. В две пробирки поместите по две одинаковые гранулы цинка.
2. В одну пробирку прилейте 1–2 см³ кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, в другую — столько же кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.
3. Сравните интенсивность выделения водорода.
4. Сформулируйте и запишите вывод о влиянии концентрации кислоты на скорость её взаимодействия с цинком.

II. Влияние температуры

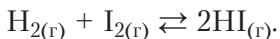
1. Пробирку, в которой газ выделяется медленно, слегка подогрейте. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.
2. Сформулируйте и запишите вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

§ 22. Химическое равновесие

Химические свойства веществ вы в большинстве случаев изучали на примере *необратимых реакций*, то есть превращений, протекающих в *определенённых условиях* только в одном направлении. Такие реакции заканчиваются, когда хотя бы один из реагентов полностью превращается в продукт. Если реагенты взяты в стехиометрическом соотношении, то реакция заканчивается при полном превращении всех исходных веществ.

Изучив материал § 18, вы узнали, что существует множество *обратимых реакций*, которые в определённых условиях проведения протекают как в прямом, так и в обратном направлениях *одновременно*. В результате реакции протекают не «*до конца*», а до *состояния равновесия*. При изменении условий протекания обратимой реакции её обычно можно провести преимущественно в прямом или обратном направлении.

В качестве примера рассмотрим *обратимую реакцию* синтеза йодоводорода из газообразных простых веществ при температуре 450 °C:



В начале реакции в сосуде находятся только водород H_2 и йод I_2 .

В ходе реакции их количество постепенно уменьшается. Вследствие этого скорость прямой реакции образования HI также уменьшается (рис. 49).

Одновременно увеличивается количество йодоводорода, вследствие чего скорость обратной реакции (разложения HI) постепенно увеличивается.

Через некоторое время скорости и прямой, и обратной реакций становятся одинаковыми и более не изменяются: $v_{\text{прям.}} = v_{\text{обратн.}}$

Такое состояние называется *подвижным химическим равновесием*, или просто *химическим равновесием*.

Химическое равновесие – это *устойчивое состояние реакционной смеси*, при котором прямая и обратная реакции протекают с *одинаковой скоростью*. В состоянии химического

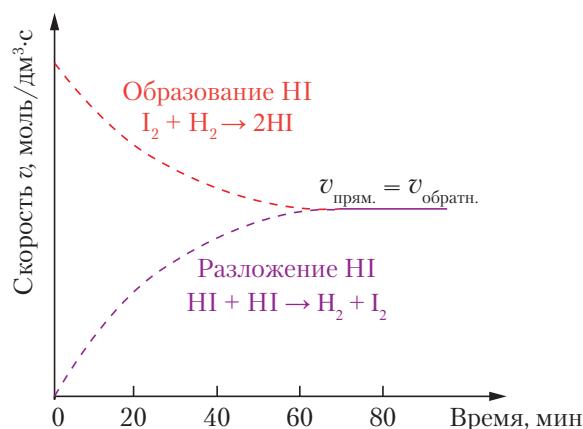


Рис. 49. Изменение со временем скоростей прямой и обратной реакции в ходе синтеза HI

равновесия концентрации реагентов и продуктов реакции не изменяются со временем и называются *равновесными*.

Химическое равновесие устанавливается независимо от того, как осуществляется процесс — слева направо или справа налево. Если в реактор поместить йодоводород вместо смеси H_2 и I_2 и нагреть его до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, то через некоторое время скорость реакции разложения HI сравняется со скоростью реакции синтеза HI . Получится равновесная смесь с таким же соотношением количеств H_2 , I_2 и HI , как в случае, если бы в качестве исходных веществ реагентов была взята смесь H_2 и I_2 .

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Итак, в равновесном состоянии соотношение количеств реагентов и продуктов для данной реакции и в заданных условиях вполне определено и может сохраняться бесконечно долго. Для изменения этого соотношения, например с целью повышения выхода продукта, необходимо создать новые условия обратимой реакции.

Смещение химического равновесия — это процесс установления нового состояния равновесия обратимой реакции при изменении условий её протекания.

Если после изменения условий проведения обратимой реакции скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, то равновесие смещается вправо: равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются, а исходных веществ — уменьшаются.

Если после изменения условий с большей скоростью начинает протекать обратная реакция, то равновесие обратимой реакции смещается влево: равновесные концентрации исходных веществ увеличиваются, а продуктов реакции — уменьшаются.

Достижение реакционной смесью нового состояния равновесия занимает некоторое время. Новое химическое равновесие характеризуется уже другими равновесными концентрациями участников реакции.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий протекания реакции определяется **принципом Ле Шателье**, установленным французским учёным А. Л. Ле Шателье в 1884 году.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление или концентрацию), то равновесие смещается в направлении той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет оказанное воздействие.



Независимо от А. Л. Ле Шателье принцип химического равновесия в обратимых реакциях в 1887 году сформулировал и теоретически обосновал немецкий физик К. Ф. Браун. Этот принцип применим к обратимым реакциям в газах, а также к реакциям в растворах или к гетерогенным реакциям с участием твёрдых и газообразных веществ.

Влияние температуры

Из термохимических уравнений, записанных в виде:



следует, что прямая реакция синтеза НІ идёт с выделением теплоты, а обратная — с поглощением такого же количества теплоты.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении — в направлении экзотермической.

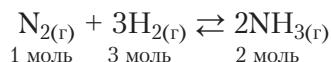
При повышении температуры в равновесной системе в большей степени увеличивается скорость реакции распада НІ с *поглощением теплоты*. Так ослабляется нагревание и уменьшается количество подведенной теплоты (табл. 15).

Таблица 15. Равновесное содержание $\text{HI}_{(\text{г})}$ в смеси с исходными количествами $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{I}_{2(\text{г})}$

| Температура, °C | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Содержание НІ, % | 90 | 86 | 83 | 81 | 79 | 76 | 73 |

Влияние давления в системе

При постоянных температуре и объёме давление в системе прямо пропорционально общему количеству газов в смеси. Если *в ходе химической реакции* количество (моль) газов в системе увеличивается, то давление возрастает. На примере *обратимой реакции* синтеза аммиака:



рассмотрим изменение количества газов в ходе химического превращения. Из уравнения реакции следует, что:

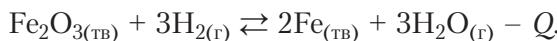
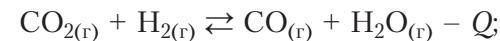
а) в результате прямой *реакции синтеза* аммиака общее количество газов уменьшается с 4 до 2 моль, вследствие чего давление в системе понижается;

б) в результате обратной *реакции разложения* аммиака общее количество газов увеличивается с 2 до 4 моль, вследствие чего давление в системе возрастает.

Если увеличить давление в системе, равновесие смеется в сторону его понижения, то есть уменьшения количества газов при протекании реакции в прямом направлении. Наоборот, при уменьшении давления равновесие смеется в обратном направлении для увеличения количества газов за счёт разложения аммиака.

Если объём системы можно изменить, то увеличение давления путём сжатия газов вызовет уменьшение их объёма и смещение равновесия в сторону протекания прямой реакции — взаимодействия азота и водорода.

Известно достаточно много обратимых реакций, в ходе которых общее количество газов не изменяется. Например:



Очевидно, что в таких случаях изменение объёма системы или *общего давления газообразных реагентов и продуктов реакции* в ней не влияет на положение химического равновесия.

Влияние концентрации веществ

Химическое равновесие можно сместь, изменяя *концентрацию* веществ, участвующих в реакции. В системе постоянного объёма увеличение концентрации *одного* из веществ равносильно его добавлению в реакционную смесь, а уменьшение концентрации вещества равносильно его удалению из реакционной смеси.

Рассмотрим влияние изменения концентрации на состояние равновесия реакции: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.

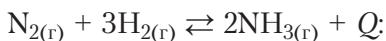
При увеличении концентрации одного или обоих исходных веществ А и В скорость прямой реакции увеличивается. Это приводит к смещению равновесия вправо и накоплению продуктов реакции (С и D).

При увеличении концентрации одного или обоих продуктов реакции С и D скорость обратной реакции возрастает, что приводит к смещению равновесия влево и накоплению исходных веществ А и В.

При *увеличении концентрации исходных веществ химическое равновесие смещается вправо, а при их уменьшении — влево*.

При *увеличении концентрации продуктов реакции химическое равновесие смещается влево, а при их уменьшении — вправо*.

Пример 1. Определите, в какую сторону сместится химическое равновесие реакции



- а) при увеличении концентрации азота; б) при уменьшении концентрации водорода; в) при уменьшении концентрации аммиака. Объём системы постоянный.

Решение. Так как азот — исходное вещество, то при увеличении его концентрации возрастёт скорость прямой реакции, равновесие смещается вправо, в сторону образования NH_3 .

Поскольку водород — исходное вещество, то при уменьшении его концентрации скорость прямой реакции понизится, равновесие смещается влево.

Поскольку аммиак — это продукт реакции, то при уменьшении его концентрации скорость обратной реакции уменьшится, равновесие смещается вправо, в сторону его образования.

Влияние катализатора

Зачем в равновесных реакциях используются катализаторы?

Катализаторы одновременно увеличивают скорости прямой и обратной реакций, то есть *ускоряют время наступления равновесия*.

Катализаторы *не влияют на положение химического равновесия*, так как в равной степени *ускоряют как прямую, так и обратную реакции*.

Так, из рисунка 49 на с. 120 видно, что без катализатора состояние равновесия при 450°C для реакции синтеза HI достигается в течение часа. При использовании катализатора равновесие в этой реакции достигается за секунды даже при температуре около 350°C .

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление или концентрацию одного из веществ), то равновесие смещается в направлении той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет оказанное воздействие.

Катализаторы ускоряют достижение химического равновесия, но не влияют на его положение.

Вопросы, задания, задачи

- Напишите уравнения трёх обратимых реакций.
- Какое состояние реакционной смеси называется химическим равновесием?
- Какой процесс называют смещением химического равновесия?

4. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
5. Объясните смысл выражения: «Химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции (вправо)». Как при этом изменились концентрации реагирующих веществ?
6. Как влияет изменение температуры на положение равновесия, если в прямом направлении протекает а) эндотермическая, б) экзотермическая химическая реакция?
7. Как влияет уменьшение объёма системы на положение равновесия реакций, при протекании которых общее количество (моль) газообразных продуктов возрастает?
8. В какую сторону сместится химическое равновесие $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)} + Q$:
а) при охлаждении реакционной смеси; б) при увеличении концентрации кислорода;
в) при использовании катализатора; г) при увеличении давления?
9. В какую сторону сместится химическое равновесие в системе $C_{(тв)} + CO_{2(r)} \rightleftharpoons 2CO_{(r)} - Q$:
а) при увеличении температуры; б) при увеличении объёма системы (уменьшении в ней давления); в) при увеличении концентрации угарного газа?
10. В замкнутый сосуд поместили смесь SO_2 и O_2 с концентрацией 0,04 и 0,03 моль/дм³ соответственно. После установления равновесия в реакционной смеси $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)}$ в сосуде образовался SO_3 , концентрация которого — 0,025 моль/дм³. Определите равновесные концентрации SO_2 и O_2 .



Практическая работа 1. Химические реакции

Реактивы: цинк, железо, медь и уголь; кислоты серная и хлороводородная; гидроксиды натрия и кальция; соли калия — хлорид, сульфат и карбонат; соли меди(II) — сульфат и хлорид; фенолфталеин.

Проведите химические реакции согласно заданиям 1–4, составьте уравнения реакций и охарактеризуйте каждую из них по признакам: 1) соотношение числа и состава исходных веществ и продуктов реакции; 2) изменение степени окисления атомов; 3) выделение или поглощение теплоты; 4) направление протекания реакции; 5) участие катализатора; 6) наличие границы раздела фаз (см. § 18).

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты. Укажите окислители и восстановители.

Задание 1. Раскалите в пламени спиртовки углёнок, воспользовавшись пинцетом. Положите углёнок в фарфоровую чашку. Через некоторое время поднесите к нему ладонь, ощутите выделение теплоты. Отметьте признаки реакции.

Задание 2. Раствор щёлочи с 1–2 каплями индикатора нейтрализуйте кислотой.

Задание 3. Проведите реакцию соли меди(II) с имеющимся металлом.

Задание 4. Проведите любые две реакции между имеющимися у вас сложными веществами.

ГЛАВА V

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

При изучении этой главы вы повторите и расширите знания о растворимости веществ, процессах образования растворов и свойствах растворов электролитов.

Важный аспект темы — знакомство с практическими значимыми понятиями водородного показателя pH, а также изучение свойств растворов кислот, щелочей и солей с позиции теории электролитической диссоциации.

Значительная часть времени будет уделена вами решению расчетных задач с привлечением понятий растворимости, массовой доли, молярной концентрации, степени диссоциации и pH.

Важнейшие понятия темы: смесь, раствор, растворимость вещества, кристаллогидрат, электролиты и неэлектролиты, анион, катион, реакции ионного обмена, сильные и слабые электролиты, степень электролитической диссоциации, водородный показатель pH.

§ 23. Растворение как физико-химический процесс

Вы уже знакомы со смесями веществ — растворами и механическими смесями, их классификацией (рис. 50). Напомним, что механические смеси образуются в результате простого перемешивания веществ без образования ими химической связи или других химических изменений. Каждый компонент такой механической (гетерогенной) смеси сохраняет свой состав и свойства.

Также вам уже известны растворы — гомогенные устойчивые системы переменного состава, состоящие из нескольких компонентов. Различают жидкие (водные и неводные), газообразные и твердые растворы. Некоторые из примеров приведены на рисунке 50. Мы будем рассматривать преимущественно водные растворы.

В отличие от механических смесей растворы однородны, то есть отсутствуют границы раздела фаз. Кроме того, растворы устойчивы, так как при неизменных условиях (концентрация растворённого вещества, температура, давление) они бесконечно долго остаются гомогенными системами.



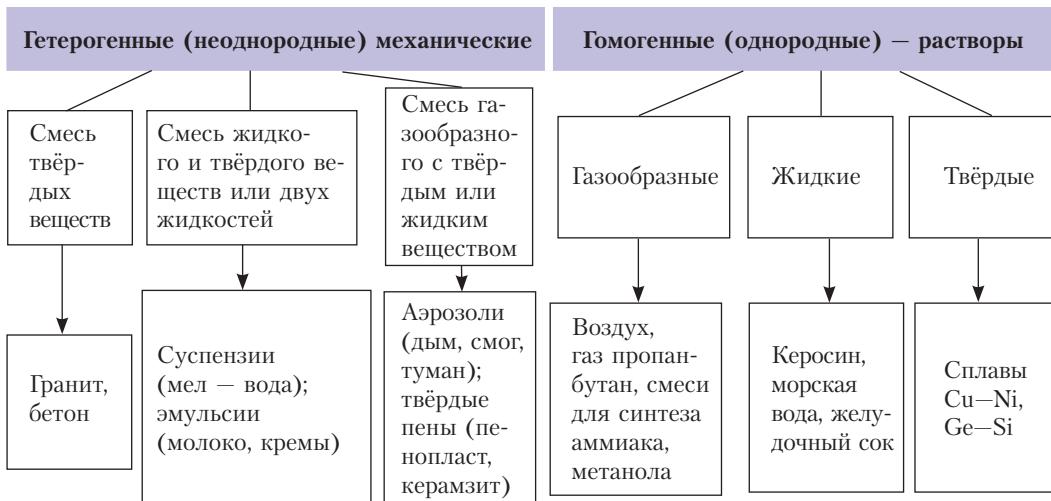


Рис. 50. Классификация смесей

Физико-химический процесс, при котором происходит взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя с образованием гомогенной устойчивой системы переменного состава, называют растворением.

Химическая сторона процесса растворения заключается в разрушении связей между частицами растворяемого вещества и их взаимодействии с молекулами растворителя. При растворении протекают физические процессы взаимной диффузии частиц растворяемого вещества и молекул воды.



Тепловые явления при растворении

Для разрыва химических связей между частицами растворяемого вещества необходимо затратить энергию. Следовательно, количество теплоты в системе убывает и первая стадия растворения – это эндотермический процесс. При связывании частиц растворяемого вещества и растворителя на второй стадии процесса растворения энергия, наоборот, выделяется. Это экзотермический процесс, количество теплоты возрастает. Суммарный тепловой эффект процесса растворения равен сумме двух величин:

$$Q_{\text{(растворения)}} = -Q_{\text{(разрыв химических связей)}} + Q_{\text{(образование химических связей)}}.$$

Экспериментальные данные показывают, что при растворении твёрдых веществ в одних случаях теплота выделяется, а в других – поглощается. Например, при растворении в воде нитрата аммония NH_4NO_3 наблюдается сильное охлаждение раствора. Причина заключается в том, что количество теплоты, выделяющейся при взаимодействии

катионов NH_4^+ и анионов NO_3^- с молекулами воды, меньше количества теплоты, затрачиваемой на разрыв ионных связей в кристаллах нитрата аммония ($Q_{(\text{растворения})} = -26,4 \text{ кДж/моль}$). Другой пример — растворение в воде гидроксида калия, которое сопровождается сильным разогреванием раствора. В этом случае энергия, выделяемая при взаимодействии ионов K^+ и OH^- с молекулами воды, больше, чем энергия, затрачиваемая на разрыв связей между этими ионами в кристаллическом КОН ($Q_{(\text{растворения})} = +55,6 \text{ кДж/моль}$).

Растворение газов и жидкостей в воде обычно сопровождается выделением теплоты, так как практически отсутствуют затраты энергии на разрушение связей между молекулами исходного вещества.

Растворимость веществ в воде



Растворяя вещество в воде, можно получить насыщенные и ненасыщенные растворы.

Насыщенным называют такой раствор, в котором при заданной температуре вещество больше не растворяется. Соответственно, в **ненасыщенном** растворе можно растворить дополнительное количество вещества.

Именно к насыщенным растворам относится *количественная характеристика способности вещества к растворению*, или **растворимость**. Растворимость измеряют, определяя содержание растворённого вещества в его насыщенном растворе при заданной температуре.

Наиболее часто используют численную характеристику — *растворимость* (s). Растворимость численно равна максимальной массе вещества, способного при данной температуре раствориться в 100 г растворителя. Так, $s^{10}(\text{KNO}_3)$ равна 21 г/100 г воды при 10 °C.

Растворимость газа определяют как максимальный объём газа (V , см³), растворяющегося в 100 г растворителя при заданных температуре и давлении. Часто используют такую единицу измерения, как количество объёмов растворённого газа на один объём воды.

Растворимость нередко измеряют и в других величинах, указывая *массовую долю* или *молярную концентрацию* растворённого вещества в насыщенном растворе. Эти же величины применяют для количественного выражения состава ненасыщенных растворов. К этим величинам вы обратитесь, изучая материал следующего параграфа.

Как вам уже известно, вещества по растворимости в воде условно делят на три группы (см. второй форзац). Вещество считают растворимым, если при 20 °C растворяется более 1 г вещества в 100 г воды или 100 см³ в 100 г воды в случае газов. Вещество малорастворимо, если его растворимость находится

в пределах от 0,01 до 1 г в 100 г воды, и практически нерастворимо при растворимости менее 0,01 г в 100 г воды.

Концентрированные растворы содержат много растворённого вещества, а в разбавленных растворах концентрация растворённого вещества мала. Деление растворов на концентрированные и разбавленные условно. Оно не связано с делением на насыщенные и ненасыщенные растворы. Например, насыщенный раствор BaSO_4 содержит 0,0002448 г соли на 100 г воды при 20 °C. Значит, это очень разбавленный раствор. Насыщенный раствор KOH содержит 112 г/100 г воды. Если растворить 80 г KOH в 100 г воды, то получим концентрированный, но ненасыщенный раствор.

Растворимость твёрдых и жидкых веществ зависит от их природы и температуры раствора. С увеличением температуры растворимость большинства твёрдых веществ и жидкостей заметно возрастает (рис. 51). При охлаждении, соответственно, растворимость уменьшается и часть вещества выпадает в виде осадка — кристаллизуется.

Кристаллизация играет огромную роль в природе: она приводит к образованию многих минералов, например галита (NaCl), сильвина (KCl), сталактитов и сталагмитов (CaCO_3). В промышленности методом кристаллизации выращивают крупные кристаллы NaCl , LiF для оптических приборов, кристаллы SiO_2 для ультразвуковых генераторов, микрофонов и др.

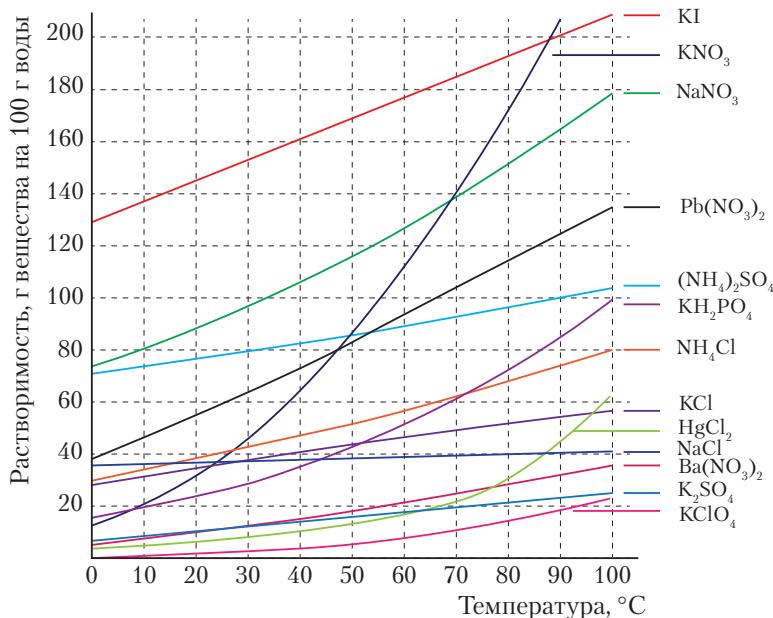


Рис. 51. Зависимость растворимости твёрдых веществ от температуры

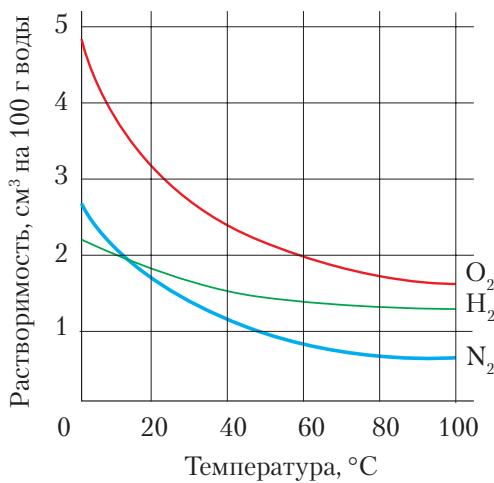


Рис. 52. Зависимость растворимости газообразных веществ в воде от температуры

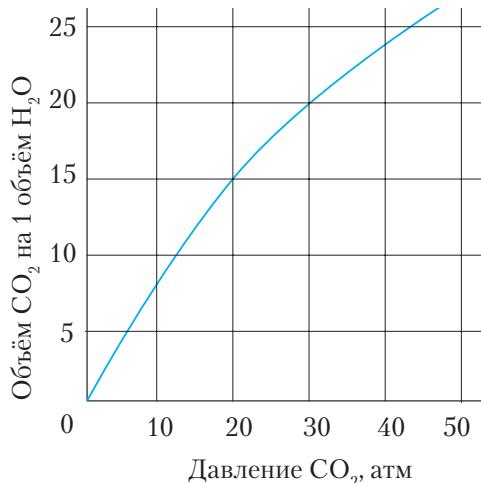


Рис. 53. Зависимость растворимости углекислого газа в воде от давления

Растворимость газов в воде зависит от их природы, температуры и давления (рис. 52, 53).

При растворении газов выделяется теплота. *При повышении температуры их растворимость понижается. При увеличении давления растворимость газа повышается.* Поэтому, указывая растворимость газа в воде при заданной температуре, имеют в виду растворимость при его давлении 1 атм или 101,325 кПа.

Некоторые жидкости, такие как H₂SO₄, HNO₃, HF ($t_{\text{кип.}} = 19,5$ °C), CH₃COOH, HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH, этиленгликоль, глицерин, ацетон, смешиваются с водой в любых соотношениях, поэтому говорят об их *неограниченной растворимости*.



Гидраты и кристаллогидраты

В ряде случаев в результате физико-химического взаимодействия частиц растворённого вещества с водой образуются соединения — *гидраты*. Такой процесс называют *гидратацией*. Молекулы воды при этом не разрушаются, а связываются с молекулами или ионами растворённого вещества.

Гидраты — это продукты присоединения воды к неорганическим и органическим веществам, в которых молекула воды присутствует в виде отдельной структурной единицы.

Многие гидраты легко распадаются, хотя могут образовывать и устойчивые соединения. В ряде случаев после упаривания растворителя и кристаллизации растворённого соединения можно выделить кристаллогидраты.

Большинство кристаллогидратов являются солями. Кристаллогидраты образуются, если в кристаллической решётке катионы связываются с молекулами воды болееочно, чем с анионами в кристаллах безводной соли. Состав кристаллогидрата выражают формулой, указывающей число молекул кристаллизационной воды на одну структурную единицу вещества, например кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. С этими кристаллогидратами вы уже знакомы из курсов химии 8-го и 9-го классов.

Иногда кристаллогидраты образуют кислоты (щавелевая, лимонная), основания ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), а также некоторые углеводы (глюкоза) и их производные (сорбит).

Кристаллогидраты – это кристаллические продукты присоединения воды к неорганическим и органическим веществам, имеющие определённый состав и включающие молекулы воды в виде отдельной структурной единицы. Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной*.

Многие кристаллогидраты ярко окрашены. Например, безводный CoCl_2 имеет синий цвет. В результате гидратации он превращается в тёмно-розовый кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 54, *а*) и поэтому может использоваться в качестве индикатора присутствия воды. Аналогичную роль может играть и сульфат меди(II): безводный CuSO_4 – бледно-голубой, кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – ярко-синий (рис. 54, *б*).



а
Безводный хлорид кобальта(II) CoCl_2
и кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

б
Безводный сульфат меди(II) CuSO_4
и кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Рис. 54. Безводные соли и кристаллогидраты



Процесс образования кристаллогидратов используется в строительстве. Так, порошок цемента в основном состоит из смеси безводных кристаллов $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

При смешивании цемента с водой протекают процессы гидратации и образования кристаллогидратов $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При этом пластичный цементный клей, напоминающий по консистенции тесто, затвердевает и превращается в цементный камень.



Растворы — гомогенные устойчивые системы переменного состава, состоящие из нескольких компонентов.

Растворение — это физико-химический процесс, сопровождающийся выделением или поглощением теплоты.

Растворимость веществ зависит от их природы и температуры. На растворимость газов влияет давление.

Кристаллогидраты — это кристаллические продукты присоединения воды к неорганическим и органическим веществам, имеющие определённый состав и включающие молекулы воды в виде отдельной структурной единицы.



Вопросы, задания, задачи

- Приведите примеры твёрдых, жидким и газообразных растворов. Укажите области применения твёрдых растворов.
- Укажите основные различия между раствором и механической смесью веществ.
- Пользуясь данными таблицы растворимости на форзаце учебника, приведите по два примера: а) растворимых; б) малорастворимых; в) практически нерастворимых в воде соединений. Запишите их формулы.
- Даны соединения: хлороводород, нитрат калия, хлорид калия, хлорид натрия, оксид серы(IV), аммиак. С помощью кривых растворимости (рис. 51), а также знаний о растворимости газов определите вещества, растворимость которых в воде при повышении температуры: а) возрастает; б) практически неизменна; в) уменьшается.
- Назовите процессы взаимодействия между молекулами воды и растворяемым веществом при образовании водного раствора.
- По кривым растворимости (рис. 51) найдите растворимость солей: нитрата натрия, хлорида аммония и хлорида натрия при 20°C , 50°C , 70°C .
- Растворимость натриевой селитры NaNO_3 при 10°C равна 80 г на 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.
- Массовая доля KNO_3 в насыщенном при 20°C растворе равна 24,0 %. Определите растворимость KNO_3 при 20°C (г/100 г воды).
- Рассчитайте, на сколько граммов различается масса 500 г безводного сульфата кальция и его двуводного кристаллогидрата (гипса).
- Растворимость аммиака при 0°C равна 1153 объёма на 1 объём воды, а при 30°C — 532 объёма (при н. у.) на 1 объём воды. Насыщенный при 0°C раствор массой 250 г нагрели до 30°C . Как изменилась его масса? Какой объём (при н. у.) аммиака выделился при нагревании? Ответ подтвердите расчётом.





§ 24. Приготовление растворов

Рассмотрим вычисления, необходимые для приготовления растворов с заданной массовой долей или заданной молярной концентрацией растворённого вещества. Это простейшие расчёты, с которыми сталкивается каждый исследователь в химической лаборатории. Навыками некоторых вычислений необходимо владеть и в повседневной жизни для приготовления пищи, растворов моющих средств, удобрений или ядохимикатов. Например, в кулинарной книге приведён рецепт блюда, в котором используется 5%-ный уксус, а в магазине можно купить только 9%-ный. Ясно, что массовые доли уксусной кислоты различаются в $9 : 5 = 1,8$ раза, то есть имеющегося 9%-ного уксуса нужно взять в 1,8 раза меньше, чем указано в рецепте.

Простейшая задача по приготовлению раствора с заданной массовой долей растворённого вещества представлена в примере 1 и известна вам с 8-го класса.

Пример 1. Рассчитайте массу хлорида натрия и объём дистиллированной воды для приготовления раствора массой 300 г с массовой долей соли 5 %.

Дано:

$$\omega(\text{NaCl}) = 5 \%$$

$$m(\text{p-па}) = 300 \text{ г}$$

$$m(\text{NaCl}) - ?$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

Решение

1. Вычислим массу соли, учитывая, что 5 % соответствует 0,05 долей от единицы:

$$m(\text{NaCl}) = \omega(\text{NaCl}) \cdot m(\text{p-па}) = 0,05 \cdot 300 \text{ г} = 15 \text{ г.}$$

2. Массу растворителя (воды) вычислим по формуле:

$$m(\text{p-ля}) = m(\text{p-па}) - m(\text{в-ва}). \text{ Поэтому } m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г.}$$

3. Объём воды найдём с учётом её плотности ($\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г}/\text{см}^3$):

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{285 \text{ г}}{1 \text{ г}/\text{см}^3} = 285 \text{ см}^3.$$

Ответ: $m(\text{NaCl}) = 15 \text{ г}; V(\text{H}_2\text{O}) = 285 \text{ см}^3$.

Экспериментатор для приготовления растворов использует весы и мерную посуду (рис. 55).



Рис. 55. Оборудование и посуда для приготовления растворов

Пример 2. Рассчитайте массу хлорида калия, необходимого для приготовления его насыщенного раствора массой 350 г. Растворимость данной соли в условиях опыта (20 °C) составляет 34,4 г на 100 г воды.

Дано:

$$s(\text{KCl}) = 34,4 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$m(\text{р-ра}) = 350 \text{ г}$$

$$m(\text{KCl}) - ?$$

Решение

1. Рассчитаем массовую долю соли в насыщенном растворе, состоящем из 100 г воды и 34,4 г соли (исходим из данных о растворимости). При этом масса раствора составит $100 + 34,4 = 134,4$ г.

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m(\text{р-ра})} = \frac{34,4 \text{ г}}{134,4 \text{ г}} \approx 0,256 \text{ (т. е. } 25,6\%)$$

2. Поскольку 350 г насыщенного раствора будут содержать 25,6 % соли, то масса соли будет равна:

$$m(\text{KCl}) = \omega(\text{KCl}) \cdot m(\text{р-ра}) = 0,256 \cdot 350 \text{ г} = 89,6 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{KCl}) = 89,6$ г.

Иногда приходится рассчитывать массовую долю вещества в уже приготовленном растворе. Рассмотрим этот расчёт на примере 3.

Пример 3. Медный купорос массой 25 г растворили в воде массой 475 г. Вычислите массовую долю (%) сульфата меди(II) в полученном растворе.

Дано:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 475 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CuSO}_4) - ?$$

Решение

$$M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль;}$$

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль.}$$

1. Вычислим количество сульфата меди(II) в порции его кристаллогидрата:

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{25 \text{ г}}{250 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль,}$$

значит, $n(\text{CuSO}_4) = 0,1$ моль.

2. Масса безводной соли в кристаллогидрате:

$$m(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 16 \text{ г.}$$

3. Вычислим массу приготовленного раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ г} + 475 \text{ г} = 500 \text{ г.}$$



4. Найдём массовую долю сульфата меди(II) в растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = m(\text{CuSO}_4) : m(\text{р-ра}) = 16 \text{ г} : 500 \text{ г} = 0,032, \text{ или } 3,2 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega(\text{CuSO}_4) = 3,2 \text{ \%}$.

В химии удобно выражать состав растворов в единицах *молярной концентрации* — моль/дм³. Ведь зная число молей вещества в 1 дм³ раствора, легко отмерить нужное число молей для реакции с помощью мерной посуды (рис. 55).

Как вам известно, *молярная концентрация* $c(X)$ вещества X — это величина, равная количеству этого вещества (моль) в единице объёма раствора:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{р-ра})}.$$

Пример 4. Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления его раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³, если в распоряжении экспериментатора имеется мерная колба объёмом 250 см³ (рис. 55).

Дано:

$$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$V(\text{р-ра}) = 250 \text{ см}^3$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$

Решение

1. Определим количество щёлочи в растворе объёмом 250 см³, то есть 0,25 дм³:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{р-ра}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,25 \text{ дм}^3 = 0,0125 \text{ моль.}$$

2. Масса гидроксида натрия составляет:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0,0125 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ г.}$

Зная массу и объём или непосредственно плотность раствора, в расчёте легко перейти от *массовых долей* его компонентов к их *молярным концентрациям*.

Пример 5. Массовая доля серной кислоты в растворе равна 95 %, а его плотность составляет $\rho(\text{р-ра}) = 1,834 \text{ г/см}^3$. Вычислите молярную концентрацию серной кислоты в этом растворе.

Дано:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95 \text{ \%}$$

$$\rho(\text{р-ра}) = 1,834 \text{ г/см}^3$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Решение

$$1. M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Пусть } V(\text{р-ра}) = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3.$$

Определим массу раствора H_2SO_4 :

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра}) = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,834 \text{ г/см}^3 = 1834 \text{ г.}$$

2. Вычислим массу H_2SO_4 в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1834 \text{ г} \cdot 0,95 = 1742 \text{ г.}$$

3. Найдём количество кислоты в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1742 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 17,8 \text{ моль.}$$

4. Поскольку для решения задачи был изначально взят 1 дм³ раствора, то количество H_2SO_4 в этом объёме соответствует молярной концентрации: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,8 \text{ моль/дм}^3$.

Ответ: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,8 \text{ моль/дм}^3$.

При выражении количественного состава растворов используют массовые доли компонентов или их молярные концентрации.



Вопросы, задания, задачи

- Изменяются ли массовая доля растворённого вещества и его молярная концентрация при изменении температуры раствора?
- Рассчитайте массовую долю соли в растворе, полученном при растворении 30 г соли в 270 г воды.
- Рассчитайте массу хлорида натрия и объём дистиллированной воды, необходимые для приготовления физиологического раствора массой 20 кг с массовой долей соли 0,9 %.
- Рассчитайте молярную концентрацию вещества в растворе объёмом 2,5 дм³, если в нём содержится гидроксид калия: а) количеством 0,75 моль; б) массой 42,0 г.
- Рассчитайте массовую долю бертолетовой соли KClO_3 в её насыщенном растворе массой 800 г. Растворимость соли при 10 °C составляет 5 г на 100 г воды.
- Рассчитайте массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при растворении в воде массой 500 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 16,1 г.
- В воде массой 50 г растворили серную кислоту массой 50 г. Рассчитайте массовую долю и молярную концентрацию кислоты в растворе, если его плотность равна 1,395 г/см³.
- Рассчитайте объём (см³) и молярную концентрацию (моль/дм³) при 20 °C раствора с $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$, полученного смешиванием 50 см³ воды ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$) с 50 см³ серной кислоты ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$).
- Массовая доля серной кислоты в растворе равна 0,620, а её молярная концентрация составляет 9,61 моль/дм³. Чему равен объём (см³) этого раствора массой 200 г?
- Раствор массой 450 г с массовой долей сульфата железа(II), равной 30,0 %, охладили, в результате чего из этого раствора выделился осадок $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 99,0 г. Чему равна массовая доля (в %) сульфата железа(II) в растворе над осадком кристаллогидрата?

§ 25. Электролитическая диссоциация веществ в растворах

К началу XIX века естествоиспытатели установили, что все растворы можно разделить на две большие группы — непроводящие электрический ток и проводящие его. Немецкий физик Г. С. Ом выявил, что растворы-проводники проводят ток по тем же законам, что и металлы-проводники. Английский физик М. Фарадей изучил явление электролиза и установил его основные законы. Наблюдаемые в растворах явления и закономерности в 1887 году объяснил шведский учёный Сванте Аррениус, предложивший *теорию электролитической диссоциации*. Её сущность можно выразить следующим образом:

электролиты распадаются на ионы в расплавах под действием высокой температуры, а в растворах вследствие взаимодействия с растворителем (рис. 56).



Сванте Август
Аррениус —
шведский физико-
химик, автор теории
электролитической
диссоциации (1887 г.)

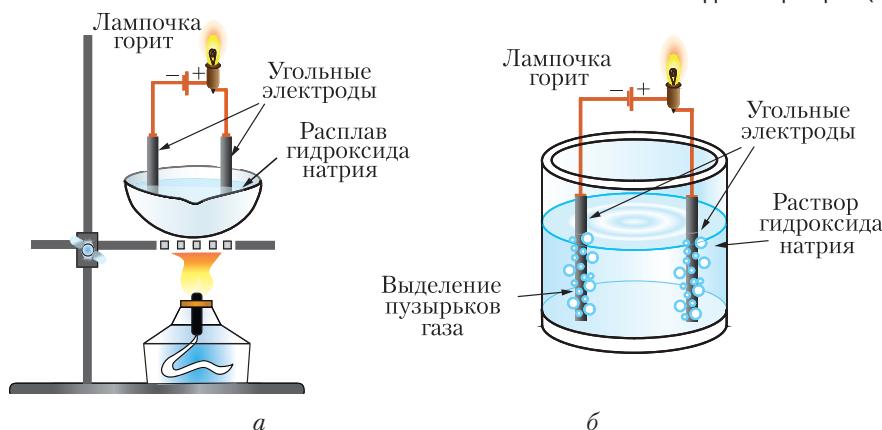


Рис. 56. Электролиты: *a* — расплав NaOH, *б* — раствор NaOH в воде

Процесс распада электролита на ионы называют электролитической диссоциацией.

В твёрдом состоянии большинство ионных и молекулярных соединений — это диэлектрики, не проводящие ток. Так, электропроводность твёрдого NaCl в 1000 млрд раз меньше, чем у металлов или графита. В то же время *водные растворы* электролитов проводят ток вследствие того, что ионные и многие

молекулярные соединения под влиянием полярных молекул воды при растворении распадаются (*диссоциируют*) на катионы и анионы.

Электролит — это вещество, которое проводит электрический ток вследствие диссоциации на катионы и анионы в расплаве или в растворе.

Электропроводность электролитов обусловлена подвижностью катионов и анионов в расплавах и растворах.

К электролитам относятся соли, щёлочи, кислоты, то есть соединения с ионной или ковалентной полярной химической связью.

Диссоциация соединений с ионным типом связи

Ионные кристаллы состоят из катионов и анионов, связанных между собой силами электростатического взаимодействия в упорядоченную кристаллическую структуру. Под воздействием полярных молекул воды происходит разрушение ионных кристаллов и их растворение с образованием гидратов ионов (рис. 57).

Изучите рисунок 57 и обратите внимание на относительный размер катионов Na^+ , анионов Cl^- , молекул воды, а также знаки частичных зарядов на атомах H и O в молекуле воды. Обратите внимание на то, каким атомом молекула воды повёрнута к катиону Na^+ , а каким — к аниону Cl^- . Почему молекула воды ориентирована к катиону Na^+ атомом кислорода, а к аниону Cl^- — атомом водорода?

Особенностью диссоциации ионных соединений (солей и щелочей) является то, что эти вещества *уже состоят из ионов* и полярные молекулы воды только разделяют катионы и анионы. Затрата энергии на диссоциацию компенсируется выделением энергии при гидратации ионов, и в целом процесс протекает самопроизвольно.

Являясь хорошо растворимыми в воде основаниями, щёлочи диссоциируют в водных растворах на гидроксид-анионы и катионы металла:

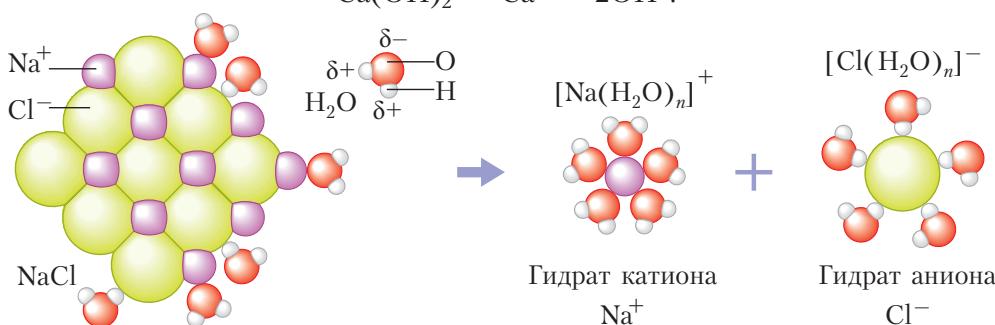
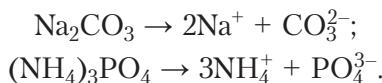


Рис. 57. Разрушение кристалла под действием молекул воды и гидратация образующихся ионов

В результате диссоциации солей в воде их ионные кристаллы распадаются на **катионы** металлов (или аммония) и **анионы** кислотных остатков:



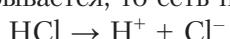
Диссоциация соединений с ковалентным полярным типом связи

Большинство органических и неорганических кислот растворимы в воде и являются электролитами. В кислотах атомы водорода связаны ковалентными полярными связями с атомами кислотных остатков. В полярных молекулах готовых ионов нет. Рассмотрим процесс диссоциации кислот на примере молекулы H—Cl.

Вначале полярные молекулы кислоты притягиваются к полярным молекулам воды и ещё больше *поляризуются*.

Образуются *водородные связи* между молекулами кислоты и воды (рис. 58).

Затем ковалентная полярная связь H—Cl удлиняется и становится менее прочной. В результате она разрывается, то есть происходит образование ионов:



Получившийся при диссоциации кислоты катион H^+ присоединяется к молекуле воды с образованием *катиона гидроксония* H_3O^+ по *донорно-акцепторному механизму*, с которым вы познакомились, изучая материал § 13. Образовавшийся при ионизации ион хлора также оказывается гидратированным, что показано на рисунке 57.

Для упрощения уравнений реакций в ионной форме обычно записывают гидратированный катион водорода в виде H^+ .

Аналогичным образом под действием полярных молекул воды происходит диссоциация и других соединений с ковалентным полярным типом связи.

Диссоциация включает процессы гидратации исходных молекул, их поляризации, разрушения связей в молекулах и их распада с образованием гидратированных ионов.

Молекулы кислот при диссоциации в водных растворах полностью или частично диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотных остатков:

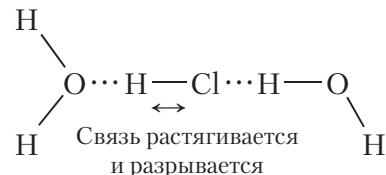


Рис. 58. Водородные связи между молекулами H_2O и HCl



Сильные и слабые электролиты

Одновременно с электролитической диссоциацией в растворе электролита протекают процессы ассоциации ионов. Поэтому в электролитах лишь определённая доля вещества существует в виде *свободных ионов*, то есть вещество может не полностью распадаться на ионы.

Для количественной характеристики электролитической диссоциации используют понятие *степени диссоциации* α .

Степень диссоциации α — это отношение числа молекул или формульных единиц электролита, распавшихся на ионы, к общему числу его растворённых молекул или формульных единиц:

$$\alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{общ}}}.$$

Число частиц и их количество (моль) связаны между собой соотношением:

$$N = n \cdot N_A, \text{ следовательно, } \alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{n_{\text{расп}}}{n_{\text{общ}}},$$

где n — количество (моль) соответствующих молекул или формульных единиц.

Величину α выражают в долях единицы или процентах. Степень диссоциации показывает, какая часть электролита распалась и существует в растворе в виде свободных ионов. Например, степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ равна 1,3 %. Это означает, что из 1000 молекул кислоты только 13 распались на катионы H⁺ и анионы CH₃COO⁻.

Вероятность ассоциации ионов снижается при уменьшении концентрации электролита, а следовательно, степень диссоциации в разбавленных растворах больше, чем в концентрированных. Это означает, что степень диссоциации зависит не только от природы вещества, но и от концентрации электролита.

В зависимости от численного значения α электролиты условно делятся на *сильные* и *слабые*.

Сильные электролиты — это химические соединения, которые в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Степень диссоциации α сильных электролитов близка к 1.

К *сильным электролитам* относятся растворимые ионные соединения и некоторые вещества с ковалентным полярным типом связи; в их случае практически отсутствует процесс ассоциации образовавшихся ионов. Поэтому в уравнениях, отражающих электролитическую диссоциацию, вместо знака равенства ставят стрелку в одном направлении. В качестве примеров приведём уравнения диссоциации растворимых солей (а), щелочей (б) и сильных кислот (в) — H₂SO₄, HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃:

- а) K₂SO₄ → 2K⁺ + SO₄²⁻; в) HBr → H⁺ + Br⁻.
 б) KOH → K⁺ + OH⁻;

Степень диссоциации слабых электролитов составляет, как правило, менее 5 %. К слабым электролитам относится вода ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$), а также:

- большинство органических кислот, фенол, ряд неорганических кислот: HNO_2 , HCN , H_2S , H_3BO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 и др.;
- раствор аммиака в воде.

Слабые электролиты — химические соединения, которые даже в разбавленных растворах незначительно диссоциируют на ионы. Ионы слабых электролитов находятся в подвижном равновесии с молекулами, которые не прошли диссоциацию, или с веществом немолекулярного строения, которое не растворилось.

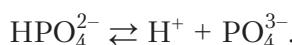
Диссоциацию слабых электролитов отображают уравнением распада со стрелками в двух направлениях: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$.

Провести чёткую границу между сильными и слабыми кислотами довольно трудно. Принято считать слабой кислотой плавиковую (HF), хотя она в разбавленных растворах диссоциирует на 8–25 %. Фосфорную H_3PO_4 , сернистую H_2SO_3 и щавлевую $\text{HOOC}-\text{COOH}$ кислоты также считают слабыми. По первой ступени диссоциации они диссоциируют на 10–30 % в концентрированных растворах и более 50 % — в разбавленных.

Например, в разбавленном растворе H_3PO_4 диссоциирует согласно уравнению:



Степень диссоциации по этой ступени может достигать 50 %. На каждой последующей ступени степень диссоциации значительно уменьшается, а диссоциация протекает согласно уравнениям:



Уменьшение степени диссоциации связано с усилением взаимодействия ионов водорода H^+ с кислотными остатками в ряду H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} .



Электролиты — это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Процесс диссоциации молекулярных соединений с ковалентными полярными связями отличается от процесса диссоциации ионных соединений наличием стадии поляризации молекул и разрыва ковалентной связи.

По степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты.

Степень диссоциации зависит не только от природы веществ, но и от концентрации растворов, и увеличивается с их разбавлением.



Вопросы, задания, задачи

- Почему соли проводят электрический ток после плавления?
- Чем отличается электрический ток в металлах от электрического тока в растворах или расплавах электролитов?
- Составьте уравнения диссоциации следующих веществ: KHCO_3 , HClO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, LiOH , KHSO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, HNO_2 .
- Почему электролитическая диссоциация в растворах протекает самопроизвольно?
- Сопоставьте окислительную и восстановительную способности: а) атома алюминия и иона Al^{3+} ; б) атома железа и иона Fe^{2+} ; в) атома серы и сульфид-иона; г) атома серы S^0 и атома серы в составе кислотного остатка SO_4^{2-} .
- Почему для анионов большинства многоосновных кислот, например H_2PO_4^- , HS^- , HCO_3^- , HSO_3^- , диссоциация по второй ступени протекает слабее, чем по первой? Как изменится степень диссоциации при добавлении ионов водорода в растворы этих кислот?
- В водном растворе содержится фтороводород количеством 50 моль. Чему равно суммарное число ионов, образовавшихся при его диссоциации, если $\alpha(\text{HF}) = 9\%$?
- Определите суммарное количество катионов и анионов соли в растворе, содержащем сульфат натрия массой 2,84 г.
- Чему равна молярная концентрация катионов H^+ в водном растворе уксусной кислоты объёмом 4 дм³, если степень диссоциации кислоты равна 2,6 %, а масса кислоты — 6 г?
- В растворе объёмом 2,5 дм³ масса $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна 14 г. Вычислите молярную концентрацию ионов OH^- в данном растворе.

§ 26. Понятие о водородном показателе (рН) раствора

Вода является слабым электролитом и только в небольшой степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- :



При 25 °C степень диссоциации α воды равна примерно $2 \cdot 10^{-9}$. Это означает, что из миллиарда молекул воды только две молекулы находятся в виде ионов H^+ и OH^- .

Концентрация ионов водорода $c(\text{H}^+)$ равна 10^{-7} моль/дм³. Такова же концентрация гидроксильных групп $c(\text{OH}^-)$.

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах является величиной постоянной при определённой температуре. Так, при 25 °C:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ (моль/дм}^3)^2.$$

Растворы, в которых концентрация катионов водорода равна концентрации гидроксид-анионов, называют нейтральными. Если концентрация катионов водорода в растворе больше концентрации гидроксид-анионов, то есть $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, то среда раствора кислая. Если же в растворе преобладают гидроксид-анионы, то есть $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, то среда раствора щелочная.

Количественно кислотность и связанную с ней основность (щёлочность) среды растворов выражают с помощью **водородного показателя рН** (читается «пэ-аш»). **Водородный показатель** представляет собой десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе, взятый со знаком «минус»:

$$\text{рН} = -\lg c(\text{H}^+).$$

Водородный показатель рН – это мера концентрации в растворе катионов водорода H^+ , количественно выражающая кислотность раствора.

Водородный показатель является безразмерной величиной.

Например, при молярной концентрации катионов H^+ $c(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль/дм³ рН равен 5, а при $c(\text{H}^+) = 10^{-3}$ моль/дм³ рН равен 3.



Пример 1. Определите рН раствора серной кислоты, молярная концентрация которой равна 0,005 моль/дм³.

Дано:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ моль/дм}^3$$

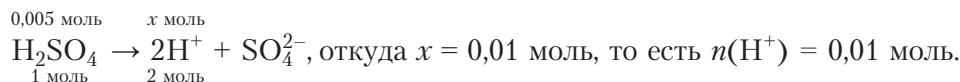
$$\text{рН} - ?$$

Решение

$$\text{Пусть } V(\text{р-па}) = 1 \text{ дм}^3.$$

$$\text{Тогда } n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1 \text{ дм}^3 = \\ = 0,005 \text{ моль.}$$

Определим количество ионов водорода по уравнению диссоциации кислоты:



Молярная концентрация ионов водорода равна:

$$c = \frac{n}{V}; c(\text{H}^+) = \frac{0,01 \text{ моль}}{1 \text{ дм}^3} = 0,01 \text{ моль/дм}^3 = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитаем водородный показатель: $\text{рН} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 10^{-2} = 2$.

Ответ: $\text{рН} = 2$.

Рассчитаем водородный показатель в щелочном растворе.

Пример 2. Определите рН раствора NaOH с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Дано:

$$c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{рН} - ?$$

Решение

Концентрация анионов OH^- в таком растворе равна 10^{-2} моль/дм³. Рассчитаем концентрацию ионов водорода, зная, что $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH})^- = 10^{-14}$ (моль/дм³)².

$$c(H^+) \cdot c(OH^-) = c(H^+) \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3 = 10^{-14} (\text{моль/дм}^3)^2, \text{ откуда}$$

$$c(H^+) = \frac{10^{-14}(\text{моль/дм}^3)^2}{10^{-2}\text{моль/дм}^3} = 10^{-12} \text{ моль/дм}^3,$$

следовательно, $pH = -\lg c(H^+) = -\lg 10^{-12} = 12$ (щелочная среда).

Ответ: $pH = 12$.

Обратите внимание на то, что и в щелочной среде катионы H^+ продолжают присутствовать в водном растворе.

Поскольку в воде при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны $10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, то для чистой воды $pH = -\lg c(H^+) = -\lg 10^{-7} = 7$. Такое значение pH соответствует *нейтральной среде*. Значению $pH < 7$ соответствует большая кислотность раствора, а $pH > 7$ соответствует большая щёлочность раствора (рис. 59).



Рис. 59. Шкала значений pH среды в водном растворе

Итак, значение pH можно рассчитать, а также оценить с помощью отдельных индикаторов (лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа), универсального индикатора со шкалой pH и приборов — pH -метров (рис. 59, 60).



Рис. 60. pH -метры

Измерение рН необходимо в медицине, сельском хозяйстве, науке, на производстве. В организме здорового человека рН крови составляет 7,4, желудочного сока — 1,7, слюны — 6,9, слёз — 7,3–7,5. При консервировании добавление уксусной кислоты в маринад до $\text{рН} < 4,5$ подавляет деятельность большинства бактерий. С аналогичной целью в состав прохладительных напитков вводят лимонную кислоту для понижения значения рН до 3. Для нормального развития растений чаще всего необходимо уменьшать повышенную кислотность почв известкованием с помощью мела CaCO_3 , доломитовой муки $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ или некоторых удобрений до $\text{рН} = 6,0\text{--}6,5$ (табл. 16).

Таблица 16. Классификация диапазонов рН почвы

| Кислотность почвы | Диапазон рН |
|-------------------------------------|----------------|
| Кислая | 3,5–6,0 |
| Нейтральная и близкая к нейтральной | 6,1–7,8 |
| Щелочная | 7,9–9,0 и выше |

Водородный показатель рН — это мера концентрации катионов водорода H^+ в растворе. Рассчитывают водородный показатель по формуле $\text{рН} = -\lg c(\text{H}^+)$.

Вопросы, задания, задачи

1. Укажите кислотность среды (кислая, нейтральная, щелочная), а также соответствующую окраску универсального индикатора:

а) $\text{рН} = 14$; б) $\text{рН} = 4$; в) $\text{рН} = 6$; г) $\text{рН} = 9$.

2. Больше или меньше семи будет рН раствора после слиивания равных объёмов растворов гидроксида калия и серной кислоты, имеющих молярную концентрацию 0,1 моль/дм³?

3. Составьте уравнения диссоциации веществ, в растворах которых лакмус приобретает красную окраску: LiOH , HCOOH , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl , H_2SO_4 .

4. Даны растворы соединений: NaOH , HCl , NaCl , KOH , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 , CO_2 , SO_2 , CH_3COOH , HNO_2 , HF . При условии одинаковой молярной концентрации какие из растворов имеют нейтральную среду, $\text{рН} > 7$, $\text{рН} < 7$?

5. Рассчитайте значение рН в растворе: а) бромоводородной кислоты с молярной концентрацией 0,0001 моль/дм³; б) серной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³.

6. Определите pH раствора KOH с молярной концентрацией 0,001 моль/дм³.
7. Исходя из значения произведения $c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}$ (моль/дм³)² при 25 °C, найдите значение молярной концентрации $c(OH^-)$ при pH 2, 5, 8, 12 и 14. Как приготовить растворы с pH = 2 и pH = 14?
8. Чему равна молярная концентрация (моль/дм³) ионов водорода в растворе с pH = 4?
9. Какая среда будет в растворе, полученном при смешивании равных объёмов растворов, содержащих 3 моль гидроксида натрия и 2 моль серной кислоты?
10. В растворе азотистой кислоты число непродиссоциировавших молекул в 2,5 раза больше числа продиссоциировавших. Укажите степень диссоциации α (в процентах) и pH раствора, если исходная концентрация кислоты в нём была равна 0,0035 моль/дм³.

Лабораторный опыт 3. Определение кислотного или основного характера раствора с помощью индикаторов

Реактивы: универсальный индикатор, дистиллированная вода, растворы HCl, H₂SO₄, Ca(OH)₂, NaOH.

Определите pH выданных растворов кислот, щелочей и дистиллированной воды. Для этого нанесите стеклянными палочками по капле каждого из исследуемых растворов на полоску универсального индикатора. Окраску сравните со специальной шкалой pH.

Сделайте вывод о кислотно-основном характере каждого из растворов.

§ 27. Химические свойства кислот, оснований, солей в свете теории электролитической диссоциации

Теория электролитической диссоциации даёт единый подход к пониманию процессов, протекающих в растворах с участием электролитов — кислот, оснований, солей. Этот подход основан на том факте, что после растворения электролитов в воде получается раствор, содержащий катионы и анионы. Именно они принимают участие в химических реакциях.

Химические реакции в растворах электролитов — это реакции с участием ионов, образующихся в результате диссоциации электролитов.

Реакции между ионами в растворах без изменения степеней окисления атомов называют *реакциями ионного обмена*.

Условия необратимого протекания реакций ионного обмена в растворах электролитов

При смешивании растворов разных солей кальция с растворами фторидов разных металлов получается один и тот же осадок — фторид кальция $\text{CaF}_2 \downarrow$. Это происходит потому, что во всех случаях имеющиеся в растворах ионы кальция Ca^{2+} реагируют с ионами фтора F^- с образованием труднорастворимого вещества:

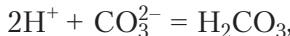


В связи с этим подумайте, почему минеральные воды, богатые растворимыми солями кальция, почти не содержат анионов фтора.

При действии соляной, серной, азотной кислот на карбонаты кальция, натрия и других металлов выделяется углекислый газ:



При взаимодействии карбонат-ионов CO_3^{2-} и ионов водорода H^+ образуется слабая кислота H_2CO_3 :



которая разлагается на углекислый газ и воду. Реакция протекает с интенсивным выделением CO_2 , несмотря на очень низкую растворимость CaCO_3 . Никакого взаимодействия не происходит, если не выделяется газ, не выпадает осадок, не образуется малодиссоциирующее вещество. Например, если смешать растворы сульфата натрия Na_2SO_4 и нитрата калия KNO_3 , то в полученном растворе будут находиться катионы Na^+ , K^+ , анионы SO_4^{2-} и NO_3^- .

Приведённые примеры позволяют сделать вывод, что *реакции ионного обмена протекают необратимо в случае образования газообразных веществ, осадков труднорастворимых веществ или малодиссоциирующих соединений — слабых электролитов*.

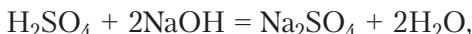
В соответствии с принципом Ле Шателье выделение газа, образование осадка вызывает удаление продукта реакции из реакционной смеси — раствора, что и обеспечивает полное протекание реакции.

Реакции в растворах описывают уравнениями в трёх формах: молекуллярной, полной ионной и сокращённой ионной. Во всех уравнениях слабые электролиты, газы и малорасторимые вещества изображают молекулярными формулами, например H_2O , H_2 , Fe(OH)_2 , независимо от их строения (молекулярного или немолекулярного).



Образование белого осадка CaF_2 при взаимодействии ионов Ca^{2+} и F^-

Сущность протекающих процессов наиболее чётко выражается при записи уравнений реакций электролитов в ионной форме. Для этого вначале составляем уравнение реакции в молекулярной форме:



а затем — уравнение в полной ионной форме, указывая сильные электролиты в виде ионов, образующиеся газообразные и малодиссоциирующие соединения, в данном случае воду, в виде молекул:



а нерастворимые соединения немолекулярного строения в виде формульных единиц.

Для составления уравнения в сокращённой ионной форме исключаем из обеих частей уравнения ионы, *не участвующие в реакции*:



Уравнение реакции в сокращённой ионной форме полностью выражает химическую суть происходящего взаимодействия.

Очевидно, что, какую бы щёлочь и сильную кислоту мы ни взяли, взаимодействие между ними с образованием растворимой соли выразится таким же уравнением: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Во всех этих случаях будет протекать одна и та же химическая реакция — *реакция нейтрализации* с выделением около 57 кДж энергии на один моль образовавшейся воды.

Уравнения в сокращённой ионной форме не только относятся к одной *конкретной реакции* между определёнными веществами, но и охватывают *группу аналогичных реакций*. В этом их основная ценность и обобщающее значение.

Рассмотрим химические свойства кислот, оснований и солей с позиции теории электролитической диссоциации.

Общие химические свойства кислот

Кислоты — это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

Присутствие кислот в растворах обнаруживают с помощью индикаторов. Так, в кислой среде ($\text{pH} < 7$) лакмус и метилоранж имеют красную окраску (см. рис. 59). Общие химические свойства сильных кислот обусловлены реакциями, в которые вступают только катионы водорода H^+ . К ним относится образование солей при взаимодействии с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями (табл. 17).

Таблица 17. Химические свойства кислот в свете теории электролитической диссоциации

| Реагент | Уравнение реакции в молекулярной и полной ионной формах | Уравнение реакции в сокращённой ионной форме |
|---|--|---|
| 1. Индикатор | Как правило, уравнение диссоциации: $\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$ | |
| 2. Металл | $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Mg}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\uparrow$ | $\text{Mg}^0 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$ |
| 3. Оксид а) основный б) амфотер- ный | $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = \text{Mg}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 4. Основание а) щёлочь б) нераство- римое основание | $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe(OH)}_2 = \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe(OH)}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $2\text{H}^+ + \text{Fe(OH)}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 5. Соль | $2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} =$ $= 2\text{Na}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ | $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ |

Таким образом, катион водорода H^+ в растворах кислот обеспечивает *протекание основных реакций* этого класса соединений. Вывод подтверждается отсутствием анионов кислотных остатков в *сокращённых ионных уравнениях всех реакций ионного обмена с участием ионов водорода*. Анионы кислотных остатков отвечают только за *специфические свойства* конкретных кислот: окислительные, восстановительные, участие в реакциях обмена с выпадением нерастворимых солей этих анионов и др.

Общие химические свойства оснований

Среди оснований хорошо растворимы только щёлочи. Присутствие щёлочей в растворах обнаруживают с помощью индикаторов, при этом $\text{pH} > 7$.

Щёлочи — это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы. Их общие реакции представлены в таблице 18.



Таблица 18. Химические свойства щелочей в свете теории электролитической диссоциации

| Реагент | Уравнение реакции в молекулярной форме | Уравнение реакции в сокращённой ионной форме |
|--|--|--|
| 1. Индикатор | Как правило, уравнение диссоциации: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ | |
| 2. Кислота | $2\text{HCl} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ |
| 3. Соль а) соль нерастворимого в воде основания | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_3 + \text{Mg(OH)}_2\downarrow$ | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg(OH)}_2\downarrow$ |
| б) соль аммония | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ |
| в) кислая соль | $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 4. Оксид а) кислотный оксид | $\text{CO}_2 + \text{KOH} = \text{KHCO}_3$ $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$ $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |
| б) амфотерный оксид | $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ | $\text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ |
| 5. Амфотерный гидроксид | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ |



Таким образом, анион OH^- в растворах щелочей обеспечивает *протекание основных реакций* этого класса соединений. Этот вывод подтверждается отсутствием катионов металлов в *сокращённых ионных уравнениях всех реакций ионного обмена с участием щелочей*. Катионы металлов отвечают только за *специфические свойства* конкретных щелочей: растворимость, участие в реакциях обмена с выпадением нерастворимых солей этих катионов и др.

Общие химические свойства солей

Химические свойства и реакции **солей** в растворах обусловлены главным образом реакциями их ионов. В результате взаимодействия солей слабых кислот с сильными кислотами образуются слабые кислоты — протекает реакция ионного обмена, при котором происходит вытеснение кислоты из её соли более сильной кислотой.

Реакции солей со щелочами приводят к осаждению нерастворимых в воде оснований, выделению аммиака из солей аммония и образованию средних солей из кислых солей.

В водных растворах соли вступают в реакции *ионного обмена* с другими солями, а также в реакции замещения с более активными металлами. Типичные реакции с участием солей в растворах приведены в таблице 19.

Таблица 19. Химические свойства солей в свете теории электролитической диссоциации

| Реагент | Уравнение реакции в молекулярной форме | Уравнение реакции в сокращённой ионной форме |
|------------|--|---|
| 1. Кислота | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ |
| 2. Щёлочь | $\text{CuCl}_2 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{KCl}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ |
| 3. Соль | $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$ | $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$ |
| 4. Металл | $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$ | $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}\downarrow$ |

С позиции теории электролитической диссоциации химические свойства растворов солей обусловлены реакциями с участием катионов металлов (или аммония) и анионов кислотных остатков.



Химические свойства растворов электролитов (кислот, оснований, солей) обусловлены реакциями ионов, образующихся при их диссоциации.

Реакции ионного обмена протекают необратимо в случае образования газообразных веществ, осадков труднорастворимых веществ или малодиссоциирующих соединений — слабых электролитов.



Вопросы, задания, задачи

1. Пользуясь таблицей растворимости, назовите четыре аниона, образующих нерастворимые соли с катионом Ca^{2+} .

2. С какими из перечисленных соединений и простых веществ реагирует разбавленная серная кислота: HCl , Na_2SO_4 , NaHSO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_3 , LiOH , CO_2 , SO_2 ? Составьте уравнения возможных химических реакций в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах.

3. Составьте в молекулярной форме три уравнения реакций нейтрализации, соответствующих уравнению: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

4. Составьте в молекулярной и полной ионной формах уравнения химических реакций в соответствии с уравнениями: а) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}\downarrow$; б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$.

5. Укажите реагенты и индикаторы, с помощью которых можно различить растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 : лакмус, метилоранж, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага, CO_2 , BaCl_2 , CuCl_2 , Fe (опилки), NaHCO_3 , KF , FeCl_3 , H_3PO_4 . Укажите качественные

признаки реакций, напишите их уравнения в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах.

6. Определите массу меди, которую можно выделить из 1 дм³ раствора CuCl₂ с концентрацией 0,07 моль/дм³ железными опилками, взятыми в избытке, если таким образом извлекают 95 % металла.

7. Укажите массу раствора с массовой долей карбоната натрия 8,48 %, необходимого для полного осаждения катионов Ca²⁺ из раствора массой 222 г, в котором массовая доля хлорида кальция составляет 0,10.

8. Вычислите массу питьевой соды NaHCO₃, которая необходима для нейтрализации 96,0%-ной серной кислоты объёмом 1,00 дм³ и ρ = 1,835 г/см³.

9. К раствору йодида бария BaI₂ массой 391 г с массовой долей соли, равной 40 %, добавили 96%-ный раствор H₂SO₄ с ρ = 1,835 г/см³ в количестве, достаточном для полного осаждения бария в виде BaSO₄. Рассчитайте массу (г) и объём (см³) добавленного раствора серной кислоты.

10. Используя данные задачи 9, рассчитайте массу осадка BaSO₄, а также массу образовавшегося раствора йодоводорода и массовую долю HI в нём.



Практическая работа 2. Изучение свойств кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации

I. Изучение свойств кислот

1. Определите pH выданного раствора соляной кислоты.

2. Исследуйте, с какими из предложенных веществ будет реагировать соляная кислота: магний, медь, гидроксид калия, карбонат натрия, сульфат натрия.

Вспомните, что при проведении реакции нейтрализации можно к щёлочи предварительно добавить индикатор (фенолфталеин или др.), а затем — кислоту.

Отметьте качественные признаки протекающих реакций.

Сделайте выводы о свойствах кислот на примере соляной кислоты.

II. Изучение свойств щелочей

1. Определите pH выданного раствора гидроксида натрия.

2. Исследуйте отношение гидроксида натрия к кислотам и солям, например к серной кислоте и хлориду железа(III).

Отметьте качественные признаки протекающих реакций.

Сделайте выводы о свойствах щелочей на примере гидроксида натрия.

III. Изучение свойств солей

Осадите катионы металла и анионы кислотного остатка, содержащиеся в растворе сульфата железа(II).

Сделайте вывод о свойствах солей на примере сульфата железа(II).

В отчёте о выполненной работе все уравнения реакций представьте в молекулярной, полной ионной и сокращённой ионной формах.



ГЛАВА VI

НЕМЕТАЛЛЫ

Изучив эту главу, вы расширите и систематизируете сведения о неметаллах на основании знаний о строении атомов, химической связи и строении вещества. Каждый из представленных неметаллов вы будете рассматривать как химический элемент и как простое вещество, изучите особенности важнейших соединений неметаллов (оксидов, гидроксидов, солей и водородных соединений).

Характеристики химических элементов даны по плану, предложенному в главе «Строение атома и периодический закон», в который дополнительно включены вопросы распространённости элемента в природе и его биологической роли.

В **характеристиках веществ** рассмотрены их состав и строение, физические и химические свойства, способы получения в лаборатории и промышленности, области практического использования.

Важнейшие понятия темы: неметаллы, кислотные оксиды, кислоты, соли, аммиак, строительные материалы, качественные реакции на ионы NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

§ 28. Общая характеристика неметаллов

Положение в периодической системе

Химические элементы принято делить на металлы и неметаллы по их химическим свойствам. В периодической системе неметаллы расположены в А-группах: IA, IIIA–VIIA. От металлов их отделяет ступенчатая линия водород — бор — оганесон. Неметаллы находятся выше этой линии, то есть занимают правый верхний угол таблицы, образуя своеобразный треугольник (рис. 61).

Элементы, расположенные в одной группе, сходны по строению атома, а значит, во многом и по свойствам. Поэтому для некоторых групп неметаллов применяют общие названия. Так, неметаллы VIIA-группы называют благородными газами. Для элементов VIIA-группы используют название галогены — рождающие соли. Неметаллы VIA-группы имеют общее название халькогены — рождающие руды.

| Номер периода | Номер группы | | | | | | | |
|---------------|--------------|---------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| 1 | H $1s^1$ | | | | Неметаллы | | | He $1s^2$ |
| 2 | | | B $2s^2 2p^1$ | C $2s^2 2p^2$ | N $2s^2 2p^3$ | O $2s^2 2p^4$ | F $2s^2 2p^5$ | Ne $2s^2 2p^6$ |
| 3 | | | | Si $3s^2 3p^2$ | P $3s^2 3p^3$ | S $3s^2 3p^4$ | Cl $3s^2 3p^5$ | Ar $3s^2 3p^6$ |
| 4 | | | | | As $4s^2 4p^3$ | Se $4s^2 4p^4$ | Br $4s^2 4p^5$ | Kr $4s^2 4p^6$ |
| 5 | | Металлы | | | | Te $5s^2 5p^4$ | I $5s^2 5p^5$ | Xe $5s^2 5p^6$ |
| 6 | | | | | | | At $6s^2 6p^5$ | Rn $6s^2 6p^6$ |
| 7 | | | | | | | | Og $7s^2 7p^6$ |

Рис. 61. Неметаллы и электронная конфигурация их внешнего энергетического уровня



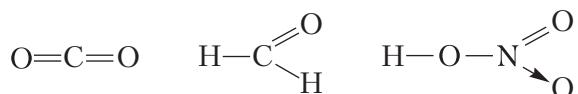
По электрофизическим свойствам, в отличие от химических, простые вещества, состоящие из атомов тех или иных элементов, подразделяют на три группы: металлы, полупроводники и диэлектрики. Различить эти вещества можно не только по величине электропроводности, но и по характеру её зависимости от температуры. С ростом температуры электропроводность металлов падает, а полупроводников и диэлектриков растёт. Типичные полупроводники — кремний и германий.

Строение электронных оболочек атомов неметаллов

Внешний электронный слой атома во многом определяет свойства элемента. Число электронов внешнего уровня атомов *неметаллов* соответствует номеру А-группы, в которой расположен элемент. У большинства из них он близок к завершению или завершён, содержит четыре и более электронов. Меньшее число электронов содержат атомы лишь трёх элементов: водород имеет один электрон (до завершения не хватает одного электрона), гелий — два электрона (внешний уровень завершён), бор — три электрона. Неметаллы являются представителями *p*-элементов, за исключением водорода и гелия, принадлежащих к *s*-элементам.

Атомы неметаллов, в отличие от атомов металлов, способны проявлять как положительные степени окисления, так и отрицательные. Исключением являются фтор и благородные газы. В соединениях с другими элементами для фтора характерна лишь отрицательная степень окисления, равная -1 (например, KF , OF_2 , CF_4). Наиболее лёгкие благородные газы — гелий, неон и аргон — устойчивых соединений не образуют, а для ксенона, криптона и радона получены соединения лишь с положительными степенями окисления (например, RnF_2 , XeO_4).

В целом значения степеней окисления неметаллов лежат в интервале от -4 до $+8$, а валентности — от I до VIII. Следует вспомнить, что валентность атомов элементов второго периода не бывает больше четырёх:



Простые вещества

В исторически сложившейся классификации элементов принадлежность к неметаллам определяли по физическим свойствам простых веществ: твёрдое, газообразное или жидкое состояние при нормальных условиях. В твёрдом состоянии у неметаллов, как правило, отсутствует металлический блеск. Их электро- и теплопроводность обычно невелики, вещества являются хрупкими.

Неметаллы образуют два типа кристаллов — молекулярные и атомные (рис. 62).

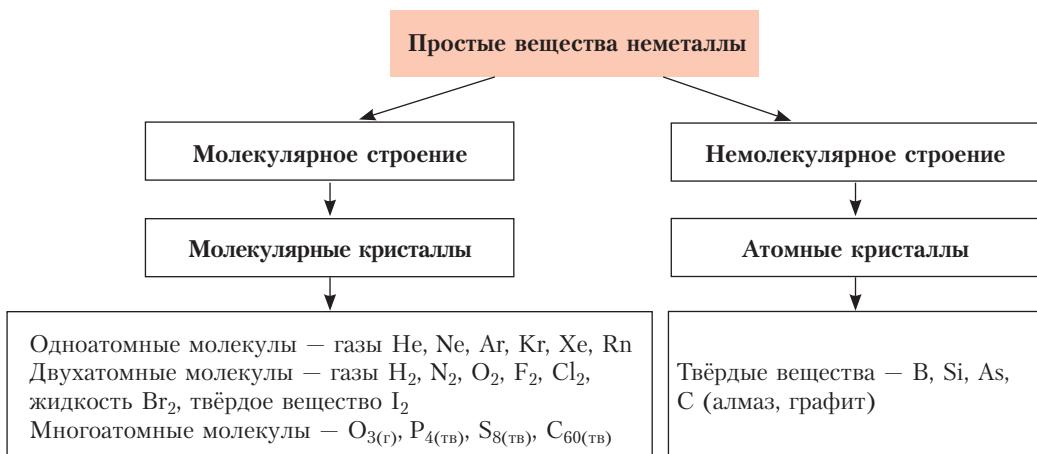


Рис. 62. Состав и строение простых веществ неметаллов

Вещества молекулярного строения отличаются низкими температурами плавления (гелий -272°C , кислород -223°C) и кипения (гелий -269°C , кислород -183°C). Неметаллы немолекулярного строения, наоборот, имеют чрезвычайно высокие температуры кипения и плавления (графит: $T_{\text{пл.}} = 3850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 4200^{\circ}\text{C}$).

Для неметаллов характерно явление аллотропии. Примерами могут служить красный и белый фосфор, алмаз и графит, кислород и озон.

Неметаллы могут вступать в реакции с веществами всех классов (металлами, другими неметаллами, оксидами, щелочами, кислотами, солями) и проявлять как *окислительные*, так и *восстановительные свойства* (табл. 20).

Таблица 20. Общие свойства неметаллов как простых веществ

| Неметаллы как окислители вступают в реакции | Неметаллы как восстановители вступают в реакции |
|--|---|
| С металлами: $\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{0}{\text{Mg}} \xrightarrow{t} \overset{+2}{\text{Mg}_2}\overset{-4}{\text{C}}$, $\overset{0}{\text{C}}$ — окислитель | С некоторыми оксидами: $\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{+3}{\text{Fe}_2}\overset{t}{\text{O}_3} \xrightarrow{+4} 3\overset{0}{\text{CO}_2} + 4\overset{0}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{C}}$ — восстановитель |
| С другими неметаллами: $\overset{0}{\text{P}} + 3\overset{0}{\text{S}} \xrightarrow{t} \overset{+3}{\text{P}_2}\overset{-2}{\text{S}_3}$, $\overset{0}{\text{S}}$ — окислитель | С другими неметаллами: $\overset{0}{\text{S}} + \overset{0}{\text{O}_2} \xrightarrow{+4} \overset{0}{\text{SO}_2}$, $\overset{0}{\text{S}}$ — восстановитель |
| С кислотами: $\overset{0}{\text{Cl}_2} + \overset{-2}{\text{H}_2}\overset{0}{\text{S}} \text{ (раствор)} \xrightarrow{t} \overset{0}{\text{S}\downarrow} + 2\overset{-1}{\text{HCl}}$ (раствор), $\overset{0}{\text{Cl}}$ — окислитель | С органическими веществами: $\overset{0}{\text{CH}}\equiv\overset{0}{\text{CH}} + 2\overset{0}{\text{H}_2} \xrightarrow{t, \text{Ni}} \overset{+1}{\text{CH}_3} - \overset{+1}{\text{CH}_3}$, $\overset{0}{\text{H}}$ — восстановитель |
| С солями: $\overset{0}{\text{Br}_2} + 2\overset{0}{\text{KI}} \xrightarrow{t} \overset{0}{\text{I}_2\downarrow} + 2\overset{-1}{\text{KBr}}$, $\overset{0}{\text{Br}}$ — окислитель | |

Окислительные способности атомов неметаллов можно сравнивать по расположению в периодической системе: с ростом атомного номера они увеличиваются в периодах и уменьшаются, как правило, в группах. Эти же свойства можно также оценивать, сопоставляя электроотрицательность неметаллов, которая возрастает в ряду:

| Si | B | As | P | H | C | I | S | Br | Cl | N | O | F |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 2,5 | 2,5 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

Окислительная способность неметаллов с увеличением электроотрицательности усиливается.

Распространённость неметаллов в природе

В природе неметаллы существуют не только в виде соединений (органические вещества, оксиды H_2O , SiO_2 , CO_2 , соли бескислородных кислот $NaCl$, As_2S_3 , соли кислородсодержащих кислот $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$), но и в свободном виде, например азот, кислород, благородные газы, углерод (в форме графита и алмаза), сера. Существование неметаллов в виде простых веществ в природе связано с низкой активностью перечисленных неметаллов при нормальных условиях: атомы благородных газов имеют завершённый внешний электронный уровень, кислород и азот — достаточно прочные ковалентные связи в двухатомных молекулах, углерод образует прочные атомные кристаллы. На Земле самыми распространёнными неметаллами являются кислород и кремний (по массе около 49 % и 26 % соответственно), во Вселенной — водород.

Применение неметаллов

Области применения простых веществ неметаллов обширны. Примерами могут служить: производство полупроводниковых материалов (кремний, селен), металлургические процессы получения металлов (углерод, водород) и сплавов (бор, кремний), интенсификация процессов горения (кислород), создание инертной атмосферы (азот, благородные газы), органический синтез (хлор, бром), воздухоплавание (гелий, водород), светотехника (благородные газы).

Неметаллы являются представителями *s*- и *p*-элементов.

Степени окисления неметаллов изменяются от -4 до $+8$.

В химических реакциях неметаллы проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Вопросы, задания, задачи

1. Опишите положение неметаллов в периодической системе. Укажите для элементов-неметаллов третьего периода возможные значения степени окисления и валентности.

2. Запишите символы элементов и общую формулу электронной конфигурации:
а) благородных газов; б) галогенов; в) халькогенов.

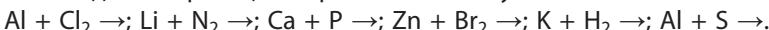
3. Определите степени окисления атомов в соединениях:

а) HCl , $HClO$, $HClO_3$, $HClO_4$; б) H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

4. Укажите утверждения, характеризующие кислород как химический элемент:
а) объёмная доля кислорода в воздухе составляет 21 %; б) атом кислорода содержит шесть электронов на внешнем энергетическом уровне; в) массовая доля кислорода

да в земной коре равна 49 %; г) при выплавке чугуна используют воздух, обогащённый кислородом; д) электроотрицательность кислорода меньше, чем фтора; е) кислород в соединениях проявляет степени окисления от -2 до +2.

5. Составьте уравнения реакций с участием неметаллов, учитывая, что атомы неметаллов в заданных реакциях проявляют низшую степень окисления:

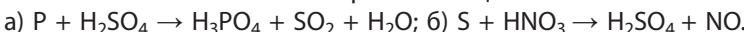


6. Определите массу углерода, необходимого для восстановления железа из оксида железа(III) массой 1 т. Углерод окисляется до высшей степени окисления.

7. Азот имеет очень низкие температуры плавления и кипения -210 °C и -196 °C, а бор высокие — ≈2075 °C и ≈3800 °C соответственно. Дайте объяснение такому различию.

8. Докажите, что фосфор выполняет функцию восстановителя в первой реакции и окислителя — во второй: 1) $\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$; 2) $\text{P} + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2$.

9. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите, окислителем или восстановителем являются простые вещества:



10. Образец газообразного простого вещества неметалла объёмом 1 дм³ (н. у.) имеет массу 3,17 г. Определите химическую формулу вещества.



§ 29. Водород

Водород как химический элемент

Имея самую малую массу атома, атом водорода ${}_1\text{H}$ имеет и самое простое строение: ядро, представляющее собой протон, и один электрон, который размещается на 1s-орбитали. Электронная конфигурация ${}_1\text{H}$ $1s^1$, электронно-графическая схема: ${}_1\text{H}\uparrow$.

Электроотрицательность водорода равна 2,2. Это выше, чем у металлов, кремния, фосфора, но меньше электроотрицательности кислорода и других халькогенов, галогенов. Поэтому для водорода характерны степени окисления -1, 0 и +1, например, LiH (гидрид лития), SiH_4 (силан), CH_4 (метан), H_2O (оксид водорода, вода).

Как вы уже знаете, природный водород состоит из двух стабильных изотопов — ${}_1^1\text{H}$ (протий — 99,98 % от общего числа атомов), ${}_1^2\text{H}$ (дейтерий D — 0,015 %) и радиоактивного ${}_1^3\text{H}$ (тритий T — следовые количества) (§ 7, рис. 12).

Водород является самым распространённым элементом во Вселенной. На Земле на долю водорода по массе, считая воду и воздух, приходится около 1 %, а при пересчёте от общего числа атомов — около 17 %. Водород преимущественно находится в связанном состоянии. Он входит в состав воды, нефти, природного газа, живых организмов. В виде простого вещества

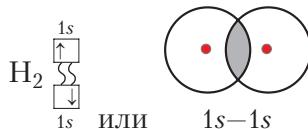
| | |
|-----------------|----------|
| 1 | H |
| водород | |
| 1s ¹ | |

1,00794

водород почти не встречается. Следовые количества его обнаружены в верхних слоях атмосферы, вулканических газах и продуктах разложения бактериями органических веществ в условиях недостатка воздуха.

Водород как простое вещество

Водород как простое вещество состоит из двухатомных молекул H_2 , в которых атомы связаны ковалентной одинарной σ -связью, образующейся при перекрывании 1s-орбиталей:



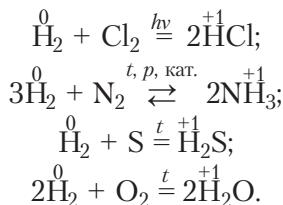
Электронная и графическая формулы молекулы имеют вид: $H:H$ и $H-H$.

Физические свойства. Водород при нормальных условиях — это газ без цвета, запаха и вкуса, плотностью $0,089 \text{ г/дм}^3$. Имеет очень низкие температуры кипения ($-252,6^\circ\text{C}$) и плавления ($-259,2^\circ\text{C}$). Растворимость водорода в воде как полярном растворителе мала, поэтому его можно собирать в сосуд методом вытеснения воды. Водород хорошо растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.).

Химические свойства. Химическая активность водорода при комнатной температуре небольшая, так как высока прочность ковалентной связи в молекуле. В химических реакциях водород может быть как восстановителем (что более характерно), так и окислителем.

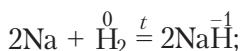
1. Реакции с простыми веществами:

а) реагирует *как восстановитель* с неметаллами, атомы которых имеют по сравнению с водородом более высокую электроотрицательность — галогенами, азотом, серой, кислородом:



Следует отметить, что водород не взаимодействует с фосфором и кремнием;

б) реагирует *как окислитель* со щелочными и щёлочноземельными металлами, образуя гидриды:



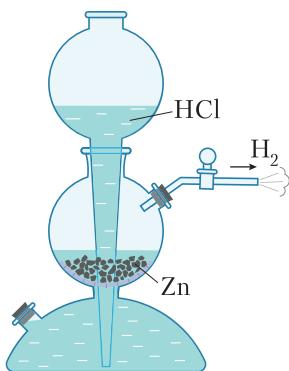
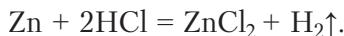


Рис. 63. Аппарат Киппа.
Получение водорода
в лаборатории



Получение. Для получения водорода в лаборатории применяют металлы средней активности (цинк, алюминий, железо) и кислоты (хлороводородную или серную):

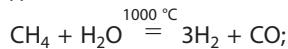


При этом часто используют аппарат Киппа — устройство, позволяющее получать газообразные вещества и регулировать их ток (рис. 63).

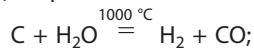


Важнейшими способами получения водорода в промышленности являются:

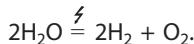
1) взаимодействие паров воды с метаном:



2) взаимодействие паров воды с раскаленным коксом:

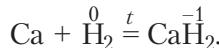


3) электролиз воды (в присутствии электролита):

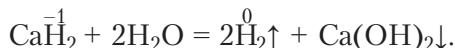


Применение. Одно из важнейших физических свойств водорода — малая плотность, поэтому его используют для наполнения зондов, исследующих верхние слои атмосферы.

В химической промышленности водород используют для получения амиака NH_3 , хлороводорода HCl , метанола ($\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$), многих металлов из их оксидов, например тугоплавких молибдена и вольфрама. Уже

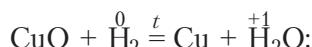
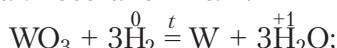


Гидриды легко разлагаются водой с выделением водорода:

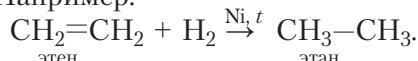


2. Реакции со сложными веществами:

а) взаимодействует с некоторыми оксидами металлов В-групп как восстановитель:



б) реагирует с органическими веществами, содержащими кратные связи (реакция гидрирования) — алканами, алкинами, диенами, аренами, а также альдегидами. Например:



сейчас работают заводы, на которых для восстановления оксидов железа до металла вместо углерода (кокса) используют водород. Водород находит применение в производстве маргарина из растительных масел.

Реакция горения водорода в кислороде ($2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 484 \text{ кДж}$) используется в ракетных двигателях, выводящих в космос летательные аппараты (рис. 64). Например, мощная космическая ракета «Энергия» потребляет более 2000 тонн топлива, большую часть которого составляют жидкие водород и кислород. В настоящее время начато производство автомобилей, топливом в которых служит водород (рис. 65).

Эту же реакцию применяют и для сварочных работ (рис. 66). При использовании специальных горелок достигают температуры пламени около 4000°C , что позволяет проводить сварочные работы с самыми тугоплавкими материалами.

Учёные разных стран ведут поиски путей замены на водород нефти, газа и угля как топлива. При сгорании последних образуются вещества, загрязняющие и разрушающие окружающую среду (CO_2 , CO , SO_2 и др.), в то время как продуктом сгорания водорода является экологически чистое вещество — вода.

Летучие водородные соединения

Летучие водородные соединения являются веществами молекулярного строения, которые при нормальных условиях представляют собой газы (HCl , NH_3 , H_2S) или жидкости (H_2O , HF) (рис. 67).



Рис. 65. Автозаправка водородом



Рис. 64. Старт космической ракеты

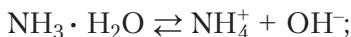


Рис. 66. Сварка ювелирных изделий кислородно-водородным пламенем

| Номер периода | Номер группы | | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------|
| | IVA | VA | VIA | VIIA |
| 2 | CH ₄ Метан | NH ₃ Аммиак | H ₂ O Вода | HF Фтороводород |
| 3 | SiH ₄ Силан | PH ₃ Фосфин | H ₂ S Сероводород | HCl Хлороводород |
| 4 | | AsH ₃ Арсин | H ₂ Se Селеноводород | HBr Бромоводород |
| 5 | | | H ₂ Te Теллурводород | HI Йодоводород |
| Общая формула | RH ₄ | RH ₃ | H ₂ R | HR |

Рис. 67. Летучие водородные соединения неметаллов

Кислотно-основные свойства водных растворов летучих водородных соединений изменяются в зависимости от положения элемента в периодической системе. Известно, что CH₄ не растворяется в воде, NH₃ образует слабое основание NH₃ · H₂O, раствор HF — слабая, а раствор HCl — сильная кислота:



Значит, кислотные свойства водородных соединений неметаллов *в периоде* и *в группе* усиливаются.

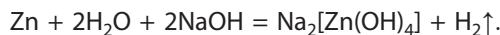
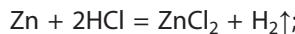
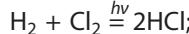
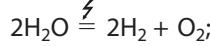
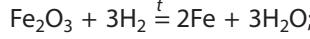
Для атома водорода характерны степени окисления -1, 0, +1. Простое вещество водород может быть как окислителем, так и восстановителем.

Водные растворы летучих водородных соединений могут проявлять свойства кислот, оснований.

Вопросы, задания, задачи

1. Назовите: а) изотопы водорода; б) возможные степени окисления атома водорода; в) группы веществ, с которыми может реагировать водород; г) реагенты для получения водорода в лаборатории.

2. Из предложенного перечня уравнений реакций выпишите те, которые характеризуют: а) свойства водорода; б) способы получения водорода:



3. Заполните таблицу «Применение водорода».

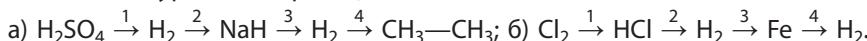
| Свойства водорода | Области применения | Уравнение реакции |
|--|--------------------|-------------------|
| Реакция с кислородом | | |
| Взаимодействие с азотом | | |
| Взаимодействие с хлором | | |
| Взаимодействие с оксидами тугоплавких металлов | | |
| Гидрирование бензола | | |

4. Составьте уравнения реакций образования водорода (металлы олово Sn и никель Ni окисляются до степени окисления +2): а) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; $\text{Sn} + \text{HCl} \rightarrow$; $\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow$; б) $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; $\text{Ni} + \text{HCl} \rightarrow$.

5. Определите максимальный объём водорода (н. у.), который может быть получен в аппарате Киппа при загрузке цинка массой 0,39 кг.

6. Сравните: а) состав ядер протия, дейтерия, трития; б) кислотно-основные свойства водных растворов сероводорода и хлороводорода.

7. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



8. Определите количество теплоты, выделившейся при горении водорода объёмом 1 м³ (н. у.), если термохимическое уравнение реакции имеет вид: $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 484 \text{ кДж}$.

9. К гидриду неизвестного двухвалентного металла массой 1,05 г добавили воду в избытке. При этом выделился водород объёмом 1,12 дм³ (н. у.). Определите металл.

10. В системе установилось равновесие: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Известно, что к этому моменту прореагировало 35 % водорода и образовалось 7 моль аммиака. Определите исходную массу водорода.

*Подготовьте сообщение «Водород — топливо будущего».



§ 29.1



§ 29.2

Лабораторный опыт 4. Испытание индикатором растворов водородных соединений неметаллов

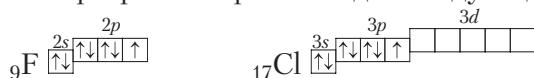
В трёх пронумерованных пробирках находятся водные растворы растворимых в воде летучих водородных соединений азота и хлора, а также дистиллированная вода. С помощью индикатора установите содержимое каждой из пробирок, поясните соответствующими уравнениями диссоциации веществ.

§ 30. Галогены

Галогены как химические элементы

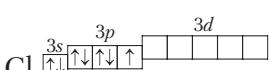
К галогенам относят пять элементов VIIA-группы периодической системы: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At.

Атомы галогенов содержат по 7 электронов на внешнем электронном слое, общая электронная конфигурация которого ns^2np^5 , то есть галогены являются *p*-элементами (Приложение 1). Электронно-графические схемы внешнего электронного слоя атомов фтора и хлора выглядят следующим образом:

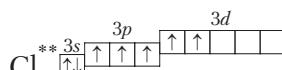


При этом на внешнем электронном слое у атома фтора четыре орбитали, а атомы остальных содержат ещё пять незаполненных *d*-орбиталей.

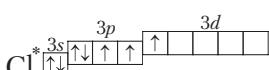
Фтор как самый электроотрицательный элемент в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления -1 . Характерные для других элементов степени окисления ($-1, +1, +3, +5, +7$) можно объяснить возможностью распаривания электронов внешнего электронного слоя. В случае атомов хлора это выглядит так:



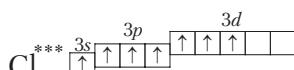
Степени окисления $+1, -1, 0$



Степень окисления $+5$



Степень окисления $+3$



Степень окисления $+7$

Примерами соединений с различными степенями окисления хлора могут служить известные вам вещества: NaCl^{-1} (галит), KClO_3^{+5} (бертолетова соль), HClO_4^{+7} (хлорная кислота).

В природе галогены существуют в виде соединений с другими элементами (табл. 21, рис. 68). Фтор и хлор принадлежат к двадцати самым распространённым элементам в земной коре.

Таблица 21. Химические элементы галогены

| Элемент | Радиус атома, нм | χ | Степени окисления | Природные соединения |
|----------------------------|------------------|--------|--------------------------|---|
| Фтор ${}_{9}\text{F}$ | 0,071 | 4,0 | -1, 0 | CaF_2 (флюорит, плавиковый шпат); $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит); $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ (фторапатит) |
| Хлор ${}_{17}\text{Cl}$ | 0,099 | 3,0 | -1, 0, +1, +3, +5, +7 | NaCl (каменная соль, галит); KCl (сильвин); Смесь NaCl и KCl (сильвинит); $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит) |
| Бром ${}_{35}\text{Br}$ | 0,114 | 2,8 | -1, 0, +1, +3, +5, +7 | NaBr , KBr , MgBr_2 — в отложениях хлоридов; в морской воде в виде бромид-ионов |
| Йод ${}_{53}\text{I}$ | 0,133 | 2,5 | -1, 0, +1, +3, +5, +7 | KIO_3 (йодат калия) — в залежах чилийской селитры, в подземных буровых водах, в морских водорослях |



Сильвинит
(смесь NaCl и KCl)

Карналлит
 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Флюорит
(плавиковый шпат)
 CaF_2

Криолит
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

Галит
 NaCl

Рис. 68. Важнейшие природные соединения галогенов

Галогены как простые вещества

Строение простых веществ. Простые вещества галогены состоят из двухатомных молекул, атомы в которых связаны ковалентной неполярной σ-связью (рис. 69).



Рис. 69. Молекула фтора

В ряду галогенов $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ с увеличением размеров молекул увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, поэтому в группе с увеличением атомного номера элемента повышаются температуры плавления и кипения простых веществ галогенов. Так, при комнатной температуре фтор и хлор — газы, бром — жидкость, йод — твёрдое вещество (табл. 22).

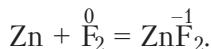
Таблица 22. Физические свойства галогенов

| Вещество | Фтор F_2 | Хлор Cl_2 | Бром Br_2 | Йод I_2 |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Масштабные модели молекул | | | | |
| $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | -220 | -101 | -7 | +113,5 |
| $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | -188 | -34 | +58 | +184 |
| Агрегатное состояние при комнатной температуре | Газ | Газ | Жидкость | Твёрдое вещество |
| Цвет | Светло-жёлтый | Жёлто-зелёный | Красно-бурый | Тёмно-серый |
| Запах | Резкий, раздражающий | Резкий, удушливый | Резкий, зловонный | Резкий |

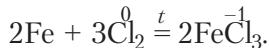
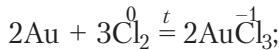
Растворимость в воде хлора, брома и йода умеренная. Их водные растворы, используемые в лабораторной практике, называют хлорной, бромной и йодной водой. Растворимость галогенов значительно выше в неполярных и малополярных органических растворителях — бензole C_6H_6 , тетрахлорметане CCl_4 , этаноле C_2H_5OH .

Химические свойства

1. Реакции с металлами. Наиболее активным из галогенов является фтор. Уже при комнатной температуре он реагирует с большинством металлов:



Хлор при нагревании реагирует с серебром, золотом, платиной и другими металлами:



Взаимодействие
алюминия
с йодом

Для достижения заметной скорости реакции других галогенов с металлами обычно также требуется предварительное нагревание металла.



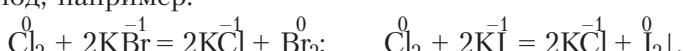
Обратим внимание на то, что простые вещества хлор и бром в силу высокой окислительной способности образуют с железом соединения $Fe^{+3}Cl_3$, $Fe^{+3}Br_3$, в то время как действие соляной кислоты на железо приводит к образованию $Fe^{+2}Cl_2$.

2. Реакции с водородом:

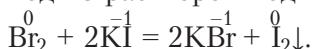
- фтор взаимодействует при комнатной температуре: $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$;
- хлор реагирует при поджигании или воздействии ультрафиолетового излучения: $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$;
- бром реагирует при нагревании: $H_2 + Br_2 \xrightleftharpoons{t} 2HBr$, реакция обратима;
- йод вступает в реакцию медленно даже при нагревании, реакция обратима: $H_2 + I_2 \xrightleftharpoons{t} 2HI$.

Таким образом, реакционная способность по отношению к водороду снижается в ряду галогенов $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$.

3. Реакции с растворами солей галогеноводородных кислот. В водных растворах галогеноводородных кислот, а также их солей более электроотрицательный галоген вытесняет менее электроотрицательный. Так, хлор вытесняет бром и йод, например:



Бром вытесняет только йод из растворов йодидов:

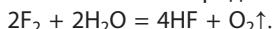


Способность более активных галогенов вытеснять менее активные из их соединений используется на практике. Например, бром и йод получают при действии хлора на их соединения.

Для фтора реакция вытеснения из растворов менее активных галогенов не характерна, так как фтор вступает в реакцию с водой.



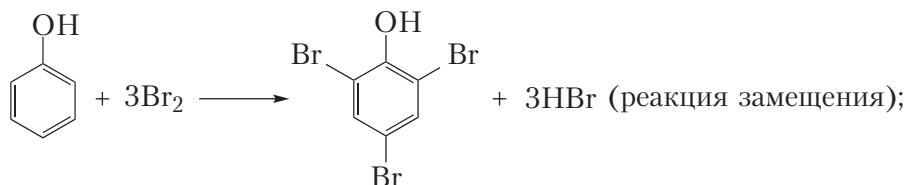
Фтор с водой реагирует, окисляя атомы кислорода в молекулах воды:



При растворении хлора в воде протекает обратимая реакция: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$. Образующийся раствор называют хлорной водой. Аналогично происходит растворение в воде брома и йода, но равновесные концентрации продуктов уменьшаются в ряду $\text{Cl}_2 — \text{Br}_2 — \text{I}_2$.

4. Реакции с органическими веществами. Галогенирование органических соединений происходит чаще всего в реакциях замещения (насыщенные и ароматические углеводороды) или присоединения (ненасыщенные и ароматические углеводороды). Например:

- хлорирование метана: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ (реакция замещения);
- бромирование бензола: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ (реакция замещения);
- взаимодействие бромной воды с фенолом:



- хлорирование этилена: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (реакция присоединения).

Из курсов биологии и органической химии вам также известно, что йод взаимодействует с раствором крахмала, образуя соединение синего цвета, а бромную воду используют как реагент на алкены, фенол, анилин.



Биологическое значение галогенов и их соединений

Соединения галогенов играют значительную роль в жизнедеятельности организмов человека и животных.

Фтор участвует в построении костного скелета и зубной эмали, в процес- сах обмена веществ в мышцах, железах, нервной ткани. При недостаточном содержании фтора в продуктах питания и питьевой воде происходит поражение зубной эмали. Избыток фтора также оказывает пагубное воздействие: приводит к разрушению зубной эмали и скелета.

Хлор входит в состав соляной кислоты как компонента желудочного со- ка и обеспечивает переваривание пищи, участвует в обмене веществ. Посто- янная концентрация кислоты в желудке поддерживается за счёт поваренной соли, поступающей в организм в составе продуктов питания.

Бром регулирует процессы возбуждения и торможения центральной нерв- ной системы. Именно поэтому при лечении нервных болезней (бессонницы, истерии, неврастении др.) используют бромсодержащие препараты.

Йод играет значительную роль в работе щитовидной железы. Важнейшей функцией вырабатываемых в ней гормонов является регуляция работы мозга и сердца, мускульного возбуждения. Недостаток йода приводит к увеличению щитовидной железы, замедлению умственного и физического развития.

Очень важно с продуктами питания получать достаточное количество каж- дого микроэлемента, так как их недостаток может стать угрозой здоровью.



Фтор, бром, йод содержатся в следующих продуктах питания.

| | |
|----|---|
| F | Листья салата, шпинат, яблоки, грейпфруты, зерновые, рис, картофель, орехи, лук, чай; продукты животного происхождения: морская рыба и морепродукты, курица, яйца, молоко, мясо и субпродукты |
| Br | Бобовые: фасоль, горох, чечевица; орехи, зерновые, морские водоросли |
| I | Морепродукты: морская капуста, рыба; молочные продукты: молоко, сыр, тво- рог; овощи: картофель, морковь, свёкла, лук, помидоры, шпинат, бобовые; фрукты и ягоды: яблоки, сливы, виноград, вишня, земляника; крупы: пшено, гречка |



Для атомов фтора характерны степени окисления 0, -1; для хлора, брома и йода — -1, 0, +1, +3, +5, +7.

Галогены являются окислителями в реакциях с металлами и неметал- лами, атомы которых имеют меньшую электроотрицательность.

В VIIA-группе окислительные свойства простых веществ галогенов ослабевауют при переходе от фтора к йоду.

При галогенировании органических соединений протекают, как пра- вило, реакции замещения либо присоединения.

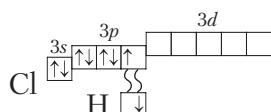
Вопросы, задания, задачи

- Укажите: а) символы элементов галогенов; б) формулы простых веществ галогенов; в) биологическую роль каждого из галогенов; г) по три продукта питания, содержащих в значительном количестве фтор, бром, йод.
- Для ряда веществ F_2 — Cl_2 — Br_2 — I_2 укажите закономерность изменения: а) температуры плавления; б) температуры кипения; в) активности в реакции с водородом; г) активности в реакции с металлами. Дайте объяснения.
- Рассчитайте относительную плотность хлора по воздуху.
- Баллон вмещает 15 кг жидкого хлора. Рассчитайте его количество.
- Составьте формулы электронных конфигураций атомов фтора и хлора. Укажите сходство и различие в электронном строении этих атомов.
- Бром массой 4 г растворили в воде объёмом 250 см³. Рассчитайте массовую долю брома в бромной воде.
- Составьте уравнения реакций: а) хлора с железом, натрием, йодидом натрия, этаном; б) брома с железом, алюминием, йодидом натрия, бензолом; в) бромной воды с йодидом алюминия, этиленом, фенолом, анилином.
- В баллоне содержится сжиженный хлор массой 50 кг. Определите, какой объём займёт хлор при н. у.
- Установите химическую формулу соли, в которой массовая доля калия составляет 31,836 %, хлора — 28,980 %, кислорода — 39,184 %. Определите степени окисления атомов.
- В пронумерованных пробирках находятся растворы фенола, йодида натрия, хлорида калия. Предложите план распознавания веществ с помощью одного реагента. Составьте уравнения соответствующих реакций.



§ 31. Соединения галогенов

К важнейшим соединениям галогенов относят галогеноводороды состава НЭ (Э — элемент галоген) и их водные растворы — галогеноводородные кислоты, а также образуемые ими соли. Атомы в молекулах галогеноводородов связаны ковалентной полярной одинарной σ-связью. На рисунке 70 показано образование химической связи в молекуле HCl.



Электронно-графическая схема образования связи



Электронная и структурная формулы

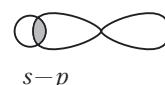


Схема перекрывания орбиталей водорода ($1s$) и хлора ($3p$)



Масштабная модель молекулы

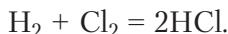
Рис. 70. Модели образования химической связи в молекуле хлороводорода

Хлороводородная кислота

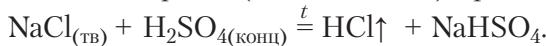
Хлороводородная (соляная) кислота HCl – крупнотоннажный продукт химической промышленности. Она является водным раствором хлороводорода, который представляет собой бесцветный газ с резким запахом. Растворимость HCl при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет около 450 объёмов на 1 объём воды.

Концентрированная соляная кислота, содержащая 36–38 % хлороводорода и имеющая плотность $1,19\text{ г/см}^3$, дымит на воздухе, так как из неё выделяется газообразный хлороводород. Разбавленные растворы HCl не дымят.

В промышленности соляную кислоту получают растворением в воде хлороводорода. При этом хлороводород синтезируют из простых веществ:



В лабораторных условиях хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на хлориды (NaCl или KCl) при нагревании (рис. 71):



Химические свойства. Являясь сильным электролитом, хлороводородная кислота диссоциирует с образованием ионов водорода и хлорид-ионов:



и обладает всеми общими свойствами кислот: действует на индикаторы и образует соли (хлориды) при взаимодействии с металлами (1), основными и амфотерными оксидами (2), гидроксидами металлов (3), солями (4):

| | | |
|---|---|---|
| 1 | $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ металл | $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ |
| 2 | $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ оксид основный | $\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ оксид амфотерный | $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ основание (щёлочь) | $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ амфотерный гидроксид | $3\text{H}^+ + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ соль | $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ |

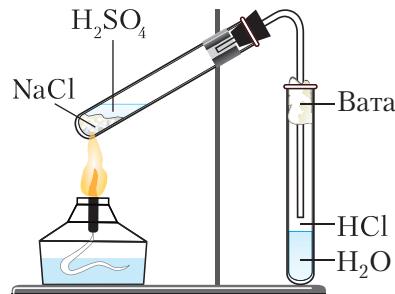


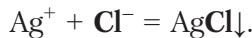
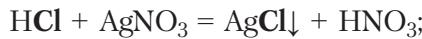
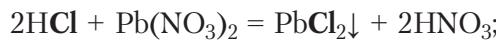
Рис. 71. Получение соляной кислоты в лаборатории

К специфическим свойствам соляной кислоты следует отнести реакции, обусловленные наличием аниона Cl^- . Выделим два важнейших.

1. Реакции окисления хлорид-ионов. Ион хлора в составе хлороводородной кислоты имеет низшую степень окисления -1 и способен её повышать при потере электронов. Значит, за счёт ионов хлора кислота является *восстановителем*. Например, для получения хлора в лаборатории используют реакцию концентрированной соляной кислоты с сильными окислителями (MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3):



2. Реакции связывания аниона Cl^- с катионами некоторых металлов, например свинца Pb^{2+} , серебра Ag^+ в растворе. Это иллюстрируют уравнения реакций:



Действие нитрата серебра(I) приводит к образованию белого творожистого осадка AgCl , что используют как тест (качественная реакция) на хлорид-ионы (Приложение 3).

Сопоставление свойств галогеноводородных кислот и их солей

Фтороводород HF является жидкостью при температурах ниже 19°C , а HCl , HBr , HI – газообразные вещества при н. у. (табл. 23). Резкое отличие HF по агрегатному состоянию можно объяснить образованием водородных связей между полярными молекулами вещества: $\text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F}$.

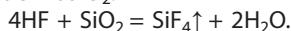
Таблица 23. Галогеноводороды

| Галогеноводороды | HF | HCl | HBr | HI |
|---|----------|-------|-------|-------|
| Длина связи, нм | 0,092 | 0,128 | 0,141 | 0,161 |
| Энергия связи, кДж/моль | 565 | 431 | 364 | 297 |
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | -83 | -114 | -87 | -51 |
| Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | 19,5 | -85 | -67 | -35 |
| Агрегатное состояние (при н. у.) | Жидкость | Газ | Газ | Газ |

Ассоциаты молекул фтороводорода настолько прочны, что не разрушаются (присутствуют) даже в газовой фазе до 90 °С. Фтороводород обладает неограниченной растворимостью в воде. Его раствор является слабой кислотой (фтороводородная кислота): $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$. Низкая сила кислоты HF обусловлена высокой прочностью (энергией) связи в молекуле.



Плавиковая (фтороводородная) кислота способна растворять («плавить») стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$:



Качественное определение хлорид-, бромид- и йодид-ионов

Остальные галогеноводороды хорошо растворимы в воде и представляют собой сильные кислоты: $\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$; $\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$.

Большинство солей, образуемых этими кислотами, хорошо растворимы в воде. Для качественного определения в растворах хлорид-, бромид- и йодид-ионов используют реакцию с раствором нитрата серебра(I) AgNO_3 . При этом хлориды образуют белый творожистый осадок AgCl , бромиды — светло-жёлтый AgBr , йодиды — жёлтый AgI (табл. 24, Приложение 3):



Эти осадки не растворяются в азотной кислоте.

Нитрат серебра(I) не образует осадка с растворимыми фторидами, поэтому фторид-ионы определяют с помощью раствора CaCl_2 (Приложение 3):



Таблица 24. Качественные реакции на анионы галогеноводородных кислот

| Название кислоты и её химическая формула | | Соли | Качественные реакции на анионы | | |
|--|-----|---------|--------------------------------|-----------------|--|
| | | | Ион | Реактив | Признак реакции |
| Фтороводородная (плавиковая) | HF | Фториды | F^- фторид | CaCl_2 | Белый осадок CaF_2 |
| Хлороводородная (соляная) | HCl | Хлориды | Cl^- хлорид | AgNO_3 | Белый творожистый осадок AgCl |
| Бромоводородная | HBr | Бромиды | Br^- бромид | AgNO_3 | Светло-жёлтый осадок AgBr |
| Йодоводородная | HI | Йодиды | I^- йодид | AgNO_3 | Жёлтый осадок AgI |

Применение галогенов и их соединений

Галогены находят широчайшее применение и как простые вещества, и в виде соединений. Это иллюстрируют данные таблицы 25.

Таблица 25. Применение галогенов и некоторых их соединений

| Галоген | Соединение | Важнейшие области применения |
|---------|---|---|
| Фтор | $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит) | Производство алюминия |
| | NaF (фторид натрия) | Добавка к зубным пастам. Медицинский препарат |
| | HF (плавиковая кислота) | Стекольная промышленность. Производство алюминия |
| | $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ (тэфлон) | Термостойкий полимер. Антипригарное покрытие для сковородок, утюгов |
| Хлор | Cl_2 (хлор) | Обеззараживание питьевой воды. Отбеливание льняных и хлопчатобумажных тканей. Органический синтез. Извлечение цветных металлов из руды. Получение соляной кислоты |
| | NaClO (гипохлорит натрия) | Компонент отбеливающих средств |
| | HCl (соляная кислота) | Химическая промышленность |
| | NaCl (галит) | Пищевая добавка. Сырьё для производства хлора, натрия, гидроксида натрия |
| Бром | Br_2 (бром) | Органический синтез: производство антипиренов (ингибиторы горения), каучука, средств защиты растений. Производство медицинских препаратов |
| Йод | I_2 (йод) | Медицина — спиртовой раствор (5–10 %). Фармацевтическая промышленность |



Хлор содержится в очень опасном для жизни и здоровья веществе — диоксине, который может образоваться в результате реакций органических веществ и хлора при высоких температурах. Органические соединения хлора и фтора (например, фреоны) учёные считают одной из причин разрушения озонового слоя Земли.

Растворы галогеноводородов являются кислотами.

Хлороводород получают синтезом из простых веществ либо действием концентрированной серной кислоты на твёрдый хлорид натрия.

Соляная кислота является окислителем за счёт водорода и восстановителем за счёт хлора.

Обнаружить хлорид-, бромид- и йодид-ионы можно с помощью раствора нитрата серебра(I). Нерастворимые галогениды серебра различаются цветом: AgCl — белый, AgBr — светло-жёлтый, AgI — жёлтый.

Вопросы, задания, задачи

1. Запишите химические формулы и назовите агрегатное состояние галогеноводородов при нормальных условиях.
2. Из перечня $\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, HBr , HCl , MgCl_2 , ZnSO_4 выпишите формулы и назовите вещества, которые при действии раствора AgNO_3 образуют белый твердистый осадок.
3. Определите степени окисления атомов в соединениях: KClO_3 , HClO_4 , Cl_2 , KCl . В котором из них атомы хлора могут выступать только в роли восстановителя?
4. Определите массу хлороводорода в порции соляной кислоты массой 50 г с массовой долей вещества 12 %.
5. Рассчитайте объём хлороводорода (н. у.), который может выделиться при действии концентрированной серной кислоты на хлорид натрия массой 100 г.
6. Запишите химические формулы веществ, реагирующих с соляной кислотой: медь, оксид меди(II), оксид кальция, оксид углерода(IV), железо, гидроксид цинка, сульфат натрия, карбонат натрия. Объясните свой выбор. Составьте уравнения соответствующих реакций.
7. Предложите план экспериментального определения растворов йодида калия, бромида натрия и фторида натрия, находящихся в пронумерованных пробирках, используя:
а) реакции замещения; б) реакции обмена. Запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной формах.
8. Объясните причины нарушения последовательного изменения температур кипения галогеноводородов на рисунке 44 в § 17.
9. Определите массовую долю вещества в растворе, полученном при растворении хлороводорода объёмом 40 дм³ (н. у.) в воде объёмом 120 см³.
10. Для получения брома газообразный хлор пропустили через раствор массой 2 кг с массовой долей бромида калия 0,12 %. Рассчитайте массу полученного брома.



§ 32. Элементы VIA-группы. Кислород и сера

Кислород и сера как химические элементы

Элементы VIA-группы кислород ${}_8\text{O}$, сера ${}_{16}\text{S}$, селен ${}_{34}\text{Se}$ и теллур ${}_{52}\text{Te}$ имеют общее название халькогены, что в переводе означает «рождающие руду». Действительно, подавляющее число природных минералов содержит кислород либо серу, например магнетит Fe_3O_4 , халькопирит CuFeS_2 .

Как вам известно, кислород — самый распространённый элемент на Земле, он составляет 49 % от массы земной коры.

Сера — шестнадцатый по распространённости элемент, встречается как в виде соединений, так и в самородном состоянии (табл. 26).

| | |
|---|---|
| O 6 2 кислород $1s^2 2s^2 2p^4$ 15,9994 | S 8 2 сера $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ 32,066 |
|---|---|

Таблица 26. Химические элементы халькогены

| Элемент | Радиус атома, нм | χ | Степени окисления | Природные соединения |
|---------------------------|------------------|--------|-------------------|--|
| Кислород ${}_8\text{O}$ | 0,073 | 3,5 | -2, -1, 0, +2 | O_2 , O_3 , H_2O , минералы, органические соединения |
| Сера ${}_{16}\text{S}$ | 0,104 | 2,6 | -2, -1, 0, +4, +6 | Сера самородная S, медный колчедан (халькопирит) CuFeS_2 , железный колчедан (пирит) FeS_2 , глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, белки |
| Селен ${}_{34}\text{Se}$ | 0,117 | 2,5 | -2, 0, +4, +6 | Селен самородный Se (встречается изредка), соединения с железом, свинцом, ртутью (селениды) в сульфидных месторождениях, органические соединения — селенобелки |
| Теллур ${}_{52}\text{Te}$ | 0,137 | 2,1 | -2, 0, +4, +6 | Теллур самородный Te (в месторождениях серы и селена), соединения с медью, свинцом, цинком, серебром, золотом (теллуриды) в месторождениях соответствующих металлов |

На внешнем электронном слое, общая конфигурация которого ns^2np^4 , атомы халькогенов имеют по 6 электронов, из которых два неспаренных на p -подуровне (Приложение 1):



Из приведённых электронных конфигураций внешнего электронного слоя атомов кислорода, серы следует, что низшая степень окисления этих халькогенов -2 . Сера проявляет положительные степени окисления $+4$, $+6$ при возбуждении s - и p -электронов внешнего слоя на d -подуровень. Сера по электроотрицательности уступает галогенам (кроме йода), азоту и кислороду. Кислород, будучи вторым после фтора по электроотрицательности, проявляет положительную степень окисления $+2$ только в соединении со фтором $\overset{+2}{\text{O}}\text{F}_2$.



Неприятные запахи, ощущаемые при гниении трупов животных, можно объяснить выделением соединений серы (меркаптанов и сероводорода), которые образуются при разложении белков.

Кислород как простое вещество

Кислород существует в природе в виде двух простых веществ (аллотропных модификаций) молекулярного строения — кислорода O_2 и озона O_3 . В молекуле кислорода существует двойная ковалентная неполярная связь (рис. 29, 72).

Физические свойства кислорода. Кислород мало растворим в воде: при 20°C в 1 дм^3 воды растворяется 31 см^3 кислорода. Тем не менее этого хватает для дыхания рыб в водоёмах. Жидкий кислород — подвижная, слегка голубоватая жидкость, кипящая при температуре -183°C . Твёрдый кислород представляет собой синие кристаллы, плавящиеся при ещё более низкой температуре -219°C .

Химические свойства кислорода. Кислород во всех реакциях, кроме взаимодействия со фтором, проявляет свойства окислителя. При окислении кислородом простых и сложных веществ образуются, как правило, оксиды.

1. Кислород взаимодействует с металлами:

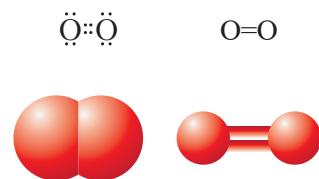
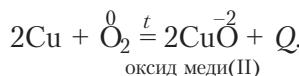
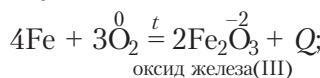
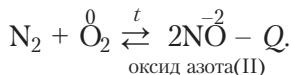
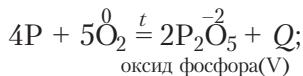


Рис. 72. Электронная
и структурная
формулы, масштабная
и шаростержневая
модели молекулы
кислорода

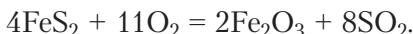
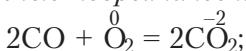
Он окисляет практически все металлы, кроме серебра, золота и платины. С активными металлами кислород может образовывать не только оксиды, но и пероксиды (Na_2O_2), надпероксиды (KO_2) или другие бинарные соединения.

2. Реагируя с *неметаллами*, кислород образует кислотные или несолеобразующие оксиды:

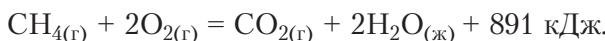


С хлором, бромом и йодом кислород не реагирует.

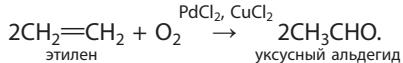
3. Кислород окисляет *сложные неорганические и органические вещества*:



При этом отметим, что горение углеводородов используют как источник тепловой энергии:

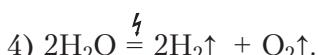
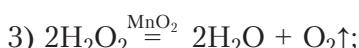
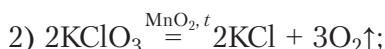


В органическом синтезе кислород широко применяется в реакциях *катализитического окисления*:



Получение кислорода

В промышленности кислород получают разделением жидкого воздуха, небольшие порции хранят в баллонах голубого цвета, а в лабораториях — в газометрах (рис. 73). Важнейшим лабораторным способом его получения служит разложение некоторых кислородсодержащих веществ — перманганата калия, бертолетовой соли, воды, пероксида водорода:



В сосуды кислород собирают методом вытеснения воды или воздуха (рис. 74).



Рис. 73. Хранение кислорода в баллонах и газометре

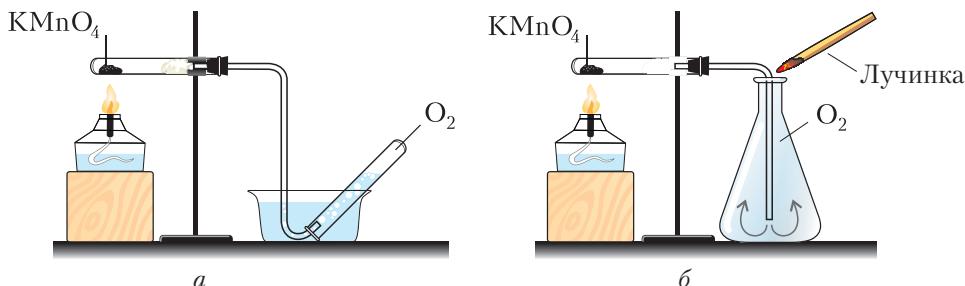


Рис. 74. Получение кислорода разложением перманганата калия и сориение газа методом: *а* — вытеснением воды, *б* — вытеснением воздуха

Озон

§ 32.1

Озон — газ с резким запахом, имеет бледно-голубой цвет, в жидкоком состоянии — синий. В процессе реакций озон распадается с образованием атомарного кислорода:



поэтому по сравнению с кислородом обладает большей химической активностью. В природе озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км — под действием ультрафиолетового излучения. Озоновый слой над поверхностью Земли задерживает коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца, вредное для живых организмов.



Озон образуется при работе лазерных принтеров, источников рентгеновского и ультрафиолетового излучения. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет $0,1 \text{ мг}/\text{м}^3$. Характерный запах озона начинает ощущаться уже при концентрациях $0,004\text{--}0,010 \text{ мг}/\text{м}^3$, то есть во много раз ниже гигиенического норматива, что важно для персонала, работающего с озоном.

Воду обеззараживают хлорированием или озонированием. Озонирование воды более безопасно для человеческого организма, чем хлорирование.

Сера

Состав и строение молекулы серы. Молекулы кристаллической серы имеют форму замкнутых циклов. Если расплавленную серу выпить в стакан с холодной водой (быстро охладить), то образуется пластическая сера. Её молекулы представляют собой длинные цепи (рис. 75). Пластическая сера неустойчива и уже через несколько часов после получения превращается в жёлтые кристаллы ромбической серы как наиболее устойчивой из аллотропных модификаций.

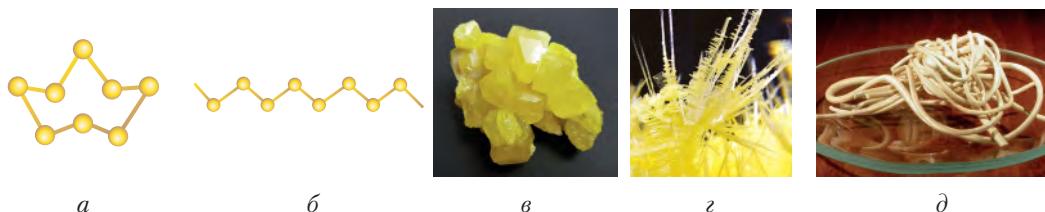


Рис. 75. Строение молекул и внешний вид серы различных модификаций:
 а — молекулы S_8 , б — цепи атомов пластичной серы, в — кристаллы ромбической серы,
 г — кристаллы моноклинной серы, д — пластичная сера

Известно несколько аллотропных модификаций серы: две кристаллические — моноклинная S_8 ($T_{\text{пл.}} = 119,3$ °C) и ромбическая S_8 ($T_{\text{пл.}} = 112,8$ °C), а также пластичная S_∞ (рис. 75). Наиболее устойчива при комнатной температуре ромбическая сера.

Химические свойства. Сера — достаточно активный неметалл. При нагревании легко окисляется кислородом и галогенами, реагирует как окислитель с водородом и металлами (кроме золота и платины):

| Сера как восстановитель | Сера как окислитель |
|--|---|
| $\overset{0}{S} + \overset{+4}{O_2} \xrightarrow{t} \overset{+4}{SO_2} + Q$ (оксид серы(IV)) | $\overset{0}{S} + \overset{t}{H_2} = \overset{-2}{H_2S}$ (сероводород); $Zn + \overset{0}{S} \xrightarrow{t} \overset{-2}{ZnS}$ (сульфид цинка); $2Al + \overset{0}{3S} \xrightarrow{t} \overset{-2}{Al_2S_3}$ (сульфид алюминия) |

Применение кислорода и серы. Наиболее значимые области применения кислорода и серы указаны в таблице 27.

Таблица 27. Области применения кислорода, озона и серы

| | |
|-------|--|
| O_2 | Сварка и резка металлов. Окислитель ракетного топлива. Дыхательные смеси — космос, подводные лодки, медицина. Химическая промышленность — получение оксидов, кислот и др. Органический синтез — альдегиды, карбоновые кислоты. Металлургия |
| O_3 | Отбелывающее средство. Дезинфицирующее средство в медицине. Обеззараживание питьевой воды и сточных вод |
| S | Производство серной кислоты. Производство резины. Производство спичек. Производство красителей, пигментов |

Кислород нашёл применение в дыхательных аппаратах (рис. 76).

Электронная конфигурация валентного слоя халькогенов n^2p^4 . Низшая степень их окисления -2 .

Кислород как окислитель реагирует с простыми и сложными веществами, образуя, как правило, оксиды.

Сера является окислителем в реакциях с металлами и водородом, но восстановителем в реакции с кислородом.



Рис. 76. Портативный аппарат искусственной вентиляции лёгких (ИВЛ)

Вопросы, задания, задачи

- Перечислите наиболее характерные степени окисления: а) кислорода; б) серы; в) селена. Приведите примеры соответствующих соединений.
- Назовите аллотропные модификации: а) кислорода; б) серы.
- Составьте формулы оксидов и сульфидов лития, магния, алюминия.
- Рассчитайте массу порции серы количеством 3,5 моль.
- Заполните таблицу «Кислород и сера в окислительно-восстановительных реакциях», составив уравнения соответствующих реакций.

| Реагенты | Кислород | Сера |
|----------------|----------|------|
| H ₂ | | |
| Mg | | |
| Ca | | |
| Fe | | |
| Li | | |
| Na | | |

6. Составьте 10 уравнений возможных реакций между веществами, формулы которых Ba, K, Pt, ZnS, S, H₂, O₂. Укажите при этом степени окисления элементов.

7. Чему равен объём воздуха, необходимый для сжигания: а) серы массой 12 г; б) бутана объёмом 10 м³ (н. у.)?

8. Рассчитайте объём кислорода, который может быть получен при разложении бертолетовой соли массой 49 г.

9. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



10. При нагревании перманганата калия массой 3,16 г получен кислород объёмом 168 см³ (н. у.). Определите массовую долю разложившейся соли.



§ 33. Водородные соединения кислорода и серы

Важнейшими водородными соединениями кислорода и серы являются вода H_2O и сероводород H_2S . Кроме того, существуют и другие бинарные соединения кислорода и серы, например пероксид водорода H_2O_2 .

Вода

Вода — второе по распространённости на Земле химическое соединение. Запасы воды на Земле оцениваются в 1,4 млрд km^3 . Она составляет от 50 до 99 % массы растений, животных, человека.

Строение молекулы. Молекула воды имеет угловое строение, которое определяют четыре электронные орбитали внешнего электронного слоя атома кислорода: две из них образуют ковалентные полярные связи с атомами водорода, другие две содержат неподелённые электронные пары (рис. 77). Как вам известно, угол между направлениями связей $\text{H}-\text{O}$ в молекуле водяного пара составляет $104,5^\circ$ и молекулы представляют собой диполи (§ 14, рис. 33).

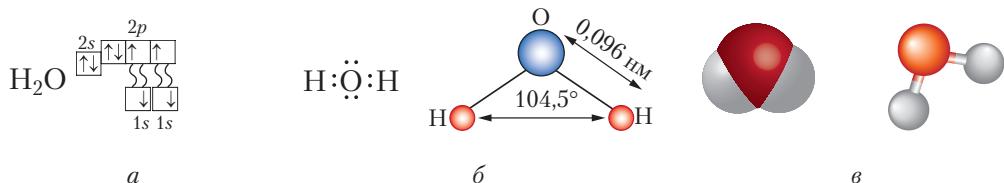


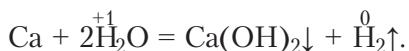
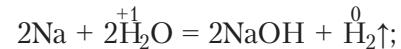
Рис. 77. Строение молекулы воды: *а* — электронно-графическая схема образования связей, *б* — электронная формула и угловое строение, *в* — масштабная и шаростержневая модели

Особенности физических свойств. Вода не имеет цвета, вкуса, запаха, обладает высокой теплоёмкостью. Вода существует в природе в трёх агрегатных состояниях (жидком, твёрдом, газообразном). Её температура плавления — 0°C , кипения — 100°C при $p = 101,325 \text{ кПа}$. Между молекулами воды в жидком и твёрдом состояниях существуют прочные водородные связи (25 кДж/моль) (§ 17, рис. 43).

Вода, являясь очень слабым электролитом, практически не проводит электрический ток. На ионы распадаются приблизительно две молекулы из миллиарда (при 25°C): $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Химические свойства воды. Вода вступает в реакции со многими веществами как при комнатной температуре, так и при нагревании: металлами, основными и кислотными оксидами, органическими веществами. Рассмотрим некоторые особенности этих взаимодействий.

1. Характер взаимодействия воды с металлами зависит от активности металла. Так, щелочные и щёлочноземельные (Ca, Ba, Sr, Ra) металлы реагируют при комнатной температуре с образованием водорода и щёлочи:

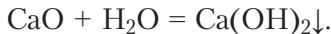


Большинство металлов, расположенных в ряду активности между алюминием и водородом, вступают в реакцию с парами воды с образованием водорода и оксидов металлов. Металлы, расположенные после водорода, ни при каких условиях с водой не реагируют. Более детально вы изучите реакции взаимодействия металлов с водой в главе 7.

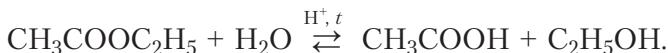
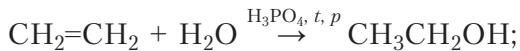
2. Взаимодействие воды с *кислотными оксидами* приводит к образованию кислот:



3. *Основные оксиды* щелочных и щёлочноземельных металлов в реакциях с водой образуют щёлочи:



4. С *органическими веществами* вода вступает в реакции гидратации (не-насыщенных соединений) и гидролиза (сложных эфиров, углеводов, белков). Например:



Гидролиз белков, ди- и полисахаридов, жиров — это первый этап усвоения (переваривания) пищи.



Сероводород

Строение молекулы. Строение молекулы сероводорода можно объяснить перекрыванием атомных $3p$ -орбиталей серы и $1s$ -орбитали атомов водорода (§ 14, рис. 32). При этом происходит отталкивание областей повышенной электронной плотности, возникших при образовании σ -связи. Вследствие этого валентный угол немного увеличивается — возрастает от 90° до 92° (рис. 78).

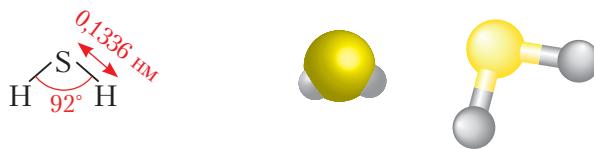
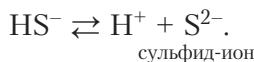


Рис. 78. Структурная формула, масштабная и шаростержневая модели молекулы сероводорода

Физические свойства. Сероводород — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Он тяжелее воздуха и имеет более низкие температуры кипения (-60°C) и плавления (-86°C) по сравнению с водой. В одном объёме воды растворяется три объёма сероводорода. При этом образуется раствор очень слабой кислоты — сероводородной:



Из уравнений диссоциации следует, что кислоте соответствуют два ряда солей — кислые (гидросульфиды, например NaHS , $\text{Ca}(\text{HS})_2$) и средние (сульфиды, например Na_2S , CaS).



Влияние на организм человека. Сероводород очень ядовит. При его вдыхании быстро наступает паралич дыхательных нервов, человек перестаёт ощущать запахи, что таит в себе смертельную угрозу. Попадая в кровь, сероводород разрушает гемоглобин и образует сульфид железа чёрного цвета — «кровь чернеет». Работать с сероводородом в лабораториях можно только в вытяжном шкафу.

В природе сероводород образуется в небольших количествах при гниении белков, содержится в вулканических газах, в атмосфере промышленных регионов. Сероводород тяжелее воздуха, поэтому скапливается в канализационных колодцах, ямах. Насчитывается немало случаев, когда пострадавшим становились рабочие, обслуживающие трубопроводы.

В организме сероводород образуется из аминокислоты — цистеина. Эндогенный (вырабатываемый внутри организма) сероводород является спазмолитиком — расслабляет гладкие мышцы, а также считается одним из важных факторов, защищающих организм от сердечно-сосудистых заболеваний.

Применение сероводорода и сульфидов. Сероводород находит ограниченное применение. Сероводородную воду и газообразный сероводород используют в аналитической химии для определения (осаждения) катионов металлов, сульфиды которых малорастворимы и нерастворимы.



Сульфиды многих металлов ярко окрашены: HgS , Ag_2S , PbS , CuS — чёрные, Sb_2S_3 — оранжевый, CdS — жёлтый, MnS — розовый, ZnS — белый. Сульфиды щелочных и щёлочноземельных металлов бесцветны.

Одной из основных причин потемнения картин старых мастеров является использование ими свинцовых белил. Взаимодействуя даже со следовыми количествами сероводорода в воздухе, белила за несколько веков превращаются в чёрный сульфид свинца(II) PbS . При реставрации его окисляют пероксидом водорода: $\text{PbS}_{(\text{чёрный})} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4_{(\text{белый})} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В технике сульфиды применяют как источники нетеплового излучения — люминофоры (CdS , ZnS), смазочные материалы (MoS_2), полупроводники (CuS , CdS , PbS и другие).

В медицине используют искусственные и природные сероводородные ванны, сероводородную минеральную воду.

В химической промышленности сероводород служит сырьём для получения серы, серной кислоты, сульфидов и серосодержащих органических соединений. Например, меркаптаны как одни из самых зловонных веществ служат добавкой к природному газу для обнаружения его утечки в трубопроводах.

Молекулы воды и сероводорода имеют угловое строение.

Вода реагирует при комнатной температуре с активными металлами, кислотными и основными оксидами.

Водный раствор сероводорода — слабая кислота.

Вопросы, задания, задачи

- Назовите химические формулы водородных соединений кислорода и серы.
- Перечислите физические свойства: а) воды; б) сероводорода. Каково физиологическое воздействие сероводорода на организм?
- Опишите пространственное строение: а) молекулы воды; б) молекулы сероводорода. Сравните валентные углы в данных молекулах.
- Назовите вещества и укажите степени окисления атомов:

H_2S , H_2O_2 , ZnS , FeS , Al_2S_3 , NaHS .

5. Составьте уравнения реакций:

- $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow;$ $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow;$ $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow;$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow;$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2 \rightarrow;$ $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow;$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow;$ $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 \rightarrow.$

На основании составленных уравнений реакций сделайте вывод о химических свойствах водородного соединения.

- Составьте схему образования водородных связей: а) между молекулами воды; б) молекулами воды и метанола.

Объясните, почему не растворяются в воде бензол, гексан.

7. Используя данные рисунка 44 из § 17, объясните:
- изменение температуры кипения веществ в ряду $\text{H}_2\text{S} — \text{H}_2\text{Se} — \text{H}_2\text{Te}$;
 - аномально высокое значение температуры кипения воды.
8. Рассчитайте массовую долю сероводорода в сероводородной воде, полученной при растворении газа (н. у.) объёмом 3 дм³ в воде объёмом 1 дм³ (4 °C).
9. Через раствор, содержащий гидроксид натрия массой 20 г, пропустили сероводород объёмом 11,2 дм³ (н. у.). Определите молярную концентрацию соли в конечном растворе, если известно, что объём раствора равен 2,5 дм³.
10. Сероводород объёмом 1,12 дм³ (н. у.) пропустили через раствор массой 125 г с массовой долей сульфата меди(II), равной 10 %. Рассчитайте массовую долю соли в образовавшемся растворе.



§ 34. Кислородные соединения серы

Сера, проявляя степени окисления +4 и +6, образует два устойчивых оксида состава $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$ — оксид серы(IV), или сернистый газ, и $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_3$ — оксид серы(VI).

Оксид серы(IV)

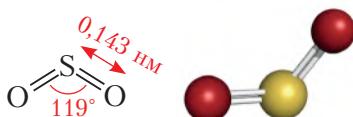


Рис. 79. Структурная формула и шаростержневая модель молекулы сернистого газа

Оксид серы(IV) $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$ — вещество молекулярного строения (рис. 79).

Физические свойства. Оксид серы(IV) при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом — запахом загорающейся спички. Газ токсичен. В одном объёме воды растворяется около 40 объёмов газа при 20 °C, что гораздо ниже, чем в случае хлороводорода и аммиака. Температура его кипения намного выше, чем

у кислорода, и равна –10 °C. Газ легко сжижается при комнатной температуре уже при небольшом давлении, что позволяет хранить и транспортировать сжиженный газ в баллонах (рис. 80).

Химические свойства. В химических реакциях, протекающих без изменения степени окисления, оксид серы(IV) должен проявлять свойства кислотного оксида: с водой он должен образовывать кислоту, со щелочами и основными оксидами — соли. Поскольку низшая степень окисления серы равна –2, а высшая +6, следует предположить, что для сернистого газа характерны реакции как с повышением степени окисления серы, так и с её понижением.

При повышении степени окисления атомы серы «теряют» электроны. Это означает, что оксид проявляет свойства восстановителя, то есть реагирует с окислителями, например с кислородом, хлором. Понижая степень окисления, атомы серы присоединяют электроны, а сернистый газ выступает в роли окислителя. Это происходит при взаимодействии с сильными восстановителями, например, CO , PH_3 .

Прокомментируем выше сказанное и поясним уравнениями химических реакций.

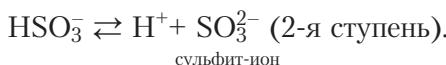
I. Реакции без изменения степени окисления.

1. *Реакция с водой.* При пропускании сернистого газа через воду, в которую добавлен лакмус, окраска меняется от фиолетовой до красной — образуется сернистая кислота:



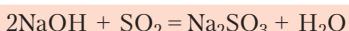
Структурная формула сернистой кислоты изображена на рисунке 81.

Сернистая кислота является слабой. Как двухосновная кислота она диссоциирует ступенчато:

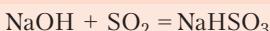


Это также означает, что сернистая кислота образует два ряда солей — средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты).

2. *Реакция с растворами щелочей* приводит к образованию солей. Состав продуктов зависит от мольного соотношения реагентов:

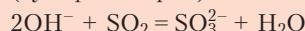


2 : 1 или избыток щёлочи



1 : 1 или избыток кислотного оксида

(сульфит натрия)



(гидросульфит натрия)



Рис. 80.
Хранение
сжиженного
сернистого
газа
(сернистого
ангирида)

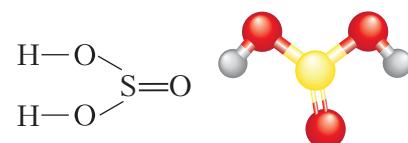


Рис. 81. Структурная формула
и шаростержневая модель
молекулы сернистой кислоты

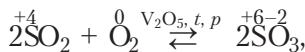


Реакция
сернистого газа
с водой

3. *С основными оксидами* сернистый газ также образует соли:
 $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3.$

II. Реакции с изменением степени окисления.

Реакции с окислителями. Взаимодействие с кислородом приводит к образованию оксида серы(IV):

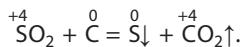


что свидетельствует о восстановительных свойствах оксида серы(IV).

Реакция обратимая, протекает со значительной скоростью лишь при повышенной температуре (более 440 °C) в присутствии катализаторов (например, V₂O₅).



Реакции с восстановителями. Примером такой реакции может служить утилизация сернистого газа углеродом. Так получают серу из отходящих газов в металлургической промышленности:

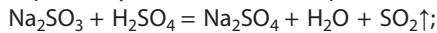


Применение оксида серы(IV). Сернистый газ в промышленных масштабах является промежуточным продуктом при получении серной кислоты. Как пищевая добавка (Е220) он используется в пищевой промышленности в качестве консерванта. Им окуривают хранилища овощей, плодов и фруктов для обеззараживания. Его применяют для отбелования шёлка и шерсти, так как хлор в данном случае использовать нельзя.



Сернистый газ образуется при сжигании серы и обжиге сульфидов металлов (например, пирита, сульфида цинка).

Оксид серы(IV) в лаборатории получают действием серной кислоты на сульфиты или медь:



Следует отметить, что сернистый газ — один из загрязнителей атмосферы. Его источником являются предприятия чёрной и цветной металлургии, теплоэлектростанции.

Оксид серы(VI)

Оксид серы(VI) $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_3$ — высший оксид серы (рис. 82).

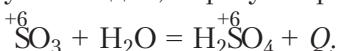


Оксид серы(VI) образуется при окислении сернистого газа кислородом или озоном:

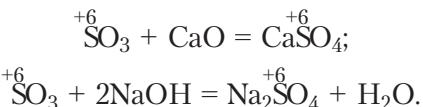


Физические свойства. Оксид серы(VI) является бесцветной жидкостью в узком интервале температур: от 16,9 °С до 44,9 °С. Обладает удручающим запахом. При попадании на кожу вызывает тяжёлые ожоги.

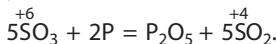
Химические свойства. SO_3^{+6} — типичный кислотный оксид и сильный окислитель. Как кислотный оксид реагирует с водой, образуя серную кислоту:



В реакциях со щелочами и основными оксидами образует соли:



Как окислитель SO_3^{+6} реагирует с восстановителями. Атомы серы в составе оксида имеют высшую степень окисления +6 и могут её только понижать, принимая электроны от восстановителей. Примером окислительных свойств оксида серы(VI) может служить реакция с фосфором как восстановителем:



Важнейшими кислородными соединениями серы являются два кислотных оксида — оксид серы(IV), или сернистый газ SO_2 , и оксид серы(VI) SO_3 . Как кислотные оксиды они образуют кислоты при взаимодействии с водой и соли в реакциях со щелочами и основными оксидами.

Оксид серы(IV) SO_2^{+4} проявляет и окислительные, и восстановительные свойства, а оксид серы(VI) SO_3^{+6} — только окислительные.

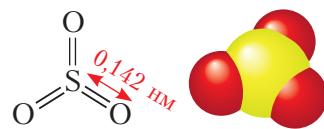


Рис. 82. Структурная формула и масштабная модель молекулы оксида серы(VI)



Вопросы, задания, задачи

- Запишите формулы оксидов серы и соответствующих им кислот, укажите их названия.
- Назовите области использования сернистого газа.
- В колбу с дистиллированной водой непрерывное время пропускали сернистый газ, а затем добавили несколько капель индикатора. Назовите окраску содержимого колбы, если этим индикатором был: а) лакмус; б) метилоранж; в) фенолфталеин.
- Для сернистого газа рассчитайте: а) плотность при н. у. по формуле $\rho = \frac{M}{V_m}$ ($\text{г}/\text{дм}^3$); б) относительную плотность по водороду; в) относительную плотность по воздуху.

5. Заполните таблицу «Химические свойства оксидов серы» соответствующими уравнениями реакций для реагентов H_2O , KOH , CaO , O_2 .

| Реагенты | Оксид серы(IV) | Оксид серы(VI) |
|----------|----------------|----------------|
| | | |

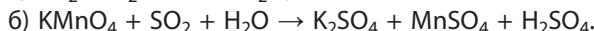
Сделайте вывод о сходстве и различии химических свойств указанных оксидов серы.

6. Рассчитайте, чему равен объём (н. у.) оксида серы(IV), прореагировавшего с раствором гидроксида натрия, если при этом образовалась средняя соль массой 37,8 г.

7. Составьте уравнения реакций согласно схеме, назовите каждое из исходных веществ:
 а) $S \xrightarrow{1} H_2S \xrightarrow{2} SO_2 \xrightarrow{3} H_2SO_3 \xrightarrow{4} KHSO_3$;
 б) $ZnS \xrightarrow{1} SO_2 \xrightarrow{2} SO_3 \xrightarrow{3} H_2SO_4 \xrightarrow{4} Na_2SO_4$.

8. Рассчитайте минимальный объём (н. у.) сернистого газа, который нужно пропустить через раствор массой 200 г с массовой долей гидроксида натрия 2 %, чтобы получить только кислую соль.

9. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Укажите, окислителем или восстановителем является SO_2 .

10. Рассчитайте массовую долю серы в смеси, содержащей сульфит натрия количеством 0,5 моль и гидросульфит натрия количеством 0,2 моль.



§ 35. Серная кислота

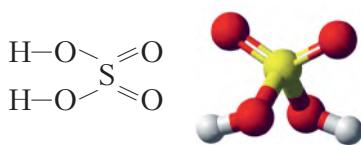


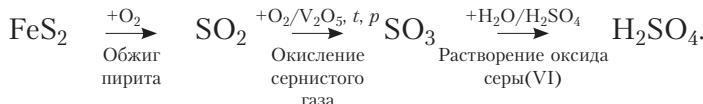
Рис. 83. Структурная формула и шаростержневая модель молекулы серной кислоты

Серная кислота H_2SO_4 — важнейшая из минеральных кислот.

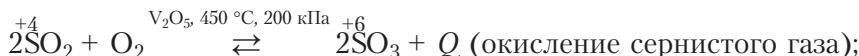
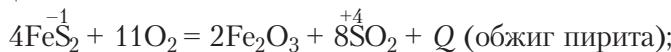
Это вещество молекулярного строения. Из структурной формулы видно, что серная кислота является гидроксидом и относится к двухосновным кислотам (рис. 83).

Промышленное получение серной кислоты — многостадийный процесс, сырьё для него — это пирит (железный или серный колчедан) FeS_2 и другие сульфидные руды, сера S ,

сероводород H_2S (из нефти), отходы металлургического производства. Схема получения кислоты из пирита выглядит так:



Как видно, процесс включает три стадии, выражаемые следующими уравнениями реакций:



На третьей стадии оксид серы(VI) SO_3 в поглотительной башне орошается концентрированной серной кислотой с массовой долей кислоты 96–98 % (то есть содержание воды всего 2–4 %). При этом получают раствор оксида серы(VI) в серной кислоте (олеум). Воду для поглощения SO_3 не используют, так как из-за выделения большого количества теплоты образуется «сернокислотный туман», который трудно сконденсировать.

Мировое производство серной кислоты — около 200 млн тонн в год. Самый крупный потребитель серной кислоты — производство минеральных удобрений. Кроме того, она используется для получения различных минеральных кислот и солей, химических волокон, красителей, взрывчатых веществ, в промышленном органическом синтезе, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной, пищевой и других отраслях промышленности (рис. 84), как электролит в свинцовых аккумуляторах (рис. 85).

Физические свойства

Серная кислота — тяжёлая бесцветная маслянистая жидкость, с температурой плавления $10,4^\circ\text{C}$, плотностью $1,84 \text{ г}/\text{см}^3$. Она смешивается с водой в любых соотношениях. При растворении кислоты в воде выделяется значительное количество теплоты, что является свидетельством образования прочных гидратов. По этой причине серная кислота — сильное водоотнимающее средство, её используют для осушения различных веществ, в том числе и газов (рис. 86).



Рис. 84. Области использования серной кислоты



Рис. 85. Свинцово-кислотный аккумулятор



Рис. 86. Эксикатор для хранения и сушки гигроскопичных веществ

Важно помнить: при разбавлении кислоту медленно льют в воду, чтобы тяжёлые струйки кислоты опускались на дно сосуда. Это необходимо для предотвращения разбрызгивания жидкости в результате сильного повышения температуры.

При попадании на кожу серная кислота вызывает тяжёлые ожоги, её пары поражают слизистые оболочки и лёгкие.

Химические свойства

Свойства разбавленной и концентрированной серной кислот существенно различаются.

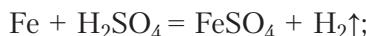
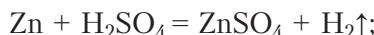
Химические свойства разбавленной серной кислоты. Разбавленная серная кислота — сильный электролит, она проявляет общие свойства кислот: меняет цвет индикаторов и образует соли в реакциях с металлами, основными и амфотерными оксидами, гидроксидами металлов, другими солями. Рассмотрим конкретные примеры.

1. *Индикаторы* лакмус и метилоранж окрашивают раствор серной кислоты в красный цвет. В разбавленных растворах серная кислота диссоциирует согласно схеме:

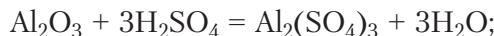
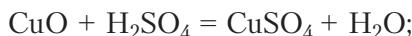


2. Образование солей:

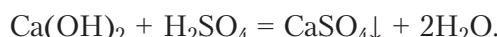
а) *металлы*, расположенные в ряду активности до водорода, вытесняют его из разбавленных растворов серной кислоты:



б) реакции серной кислоты с *основными и амфотерными оксидами*, как правило, требуют небольшого нагревания для увеличения скорости:

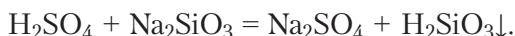


в) в реакциях со *щелочами и нерастворимыми основаниями* образуются соли и вода (нейтрализация):



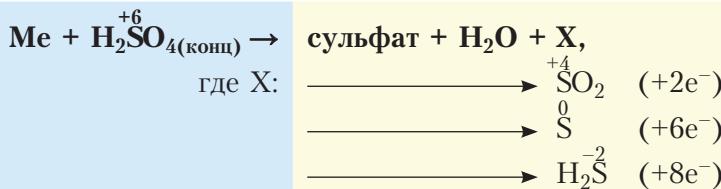
Отметим, что при мольном соотношении щёлочи NaOH и кислоты H_2SO_4 2 : 1 или избытке NaOH образуется средняя соль (сульфат), а при их соотношении 1 : 1 — кислая соль (гидросульфат). Следовательно, избыток многоосновной (двухосновной) кислоты H_2SO_4 приводит к образованию кислых солей;

г) реакции растворов серной кислоты с солями протекают в полном соответствии с условиями реакций ионного обмена:



Химические свойства концентрированной серной кислоты. В сильно концентрированных растворах диссоциация серной кислоты протекает лишь по первой ступени: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$. Концентрированная серная кислота — более сильный окислитель, чем разбавленная. Её окислительные свойства проявляются прежде всего в реакциях с металлами. Отметим несколько важных моментов.

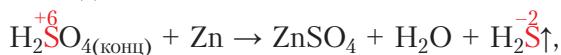
Во-первых, происходит восстановление не водорода, а атомов серы. Продуктами восстановления являются SO_2 , S и H_2S . Состав преимущественно образующихся продуктов зависит как от концентрации кислоты, так и от активности металла как восстановителя. Чем меньше концентрация кислоты и выше активность металла, тем сильнее восстанавливаются атомы серы. В общем виде взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами можно представить схемой:

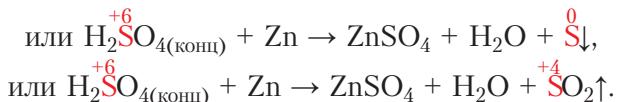


Так, в реакции с металлами, находящимися в ряду активности *после* водорода (кроме золота и платины), образуется оксид серы(IV) SO_2 , например:



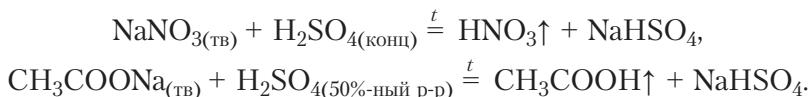
В реакциях с металлами, расположенными в ряду активности *до* водорода, могут образовываться и SO_2 , и S , и H_2S . Например, схемы реакций, протекающих при взаимодействии цинка с серной кислотой по мере увеличения её концентрации, выглядят так:





Во-вторых, некоторые сравнительно активные металлы (например, железо, алюминий, хром) концентрированной серной кислотой при комнатной температуре пассивируются: на поверхности металла образуется плотная оксидная плёнка. Благодаря пассивации железа возможна перевозка кислоты в стальных цистернах.

Среди других особенностей концентрированной серной кислоты можно отметить следующие. Она способна вытеснять менее сильные или более лёгкие кислоты (HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH) из их солей:

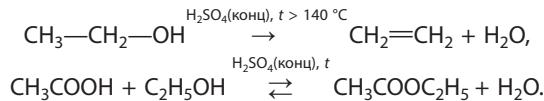


Концентрированная кислота окисляет *сложные органические вещества*: обугливает бумагу, древесину, кожу, поэтому необходимо крайне осторожное обращение.

Из-за особенности концентрированной серной кислоты образовывать гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ её широко используют как сильное водоотнимающее средство, а также как катализатор в *органическом синтезе*.



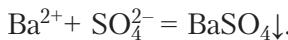
Применение концентрированной серной кислоты как водоотнимающего средства и катализатора в органическом синтезе демонстрируют уравнения реакций:



Сульфаты: физические и химические свойства, применение

Серная кислота, как было отмечено выше, образует два ряда солей — гидросульфаты (кислые) и сульфаты (средние), большинство из которых хорошо растворимы. В твёрдом виде из кислых солей выделены соли лишь активных металлов (KHSO_4 , NaHSO_4 и др.). Средние соли часто образуют кристаллогидраты ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.), поэтому безводные соли (сульфат натрия, сульфат магния) используют в лабораторной практике в качестве осушителей. Сульфаты щелочных металлов имеют достаточно высокую термическую устойчивость.

Для идентификации (качественного обнаружения) сульфат-ионов чаще всего используют растворимые соли бария (BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). При этом образуется белый осадок сульфата бария (Приложение 3):



Многие сульфаты являются веществами крупнотоннажного производства (табл. 28).

Таблица 28. Применение сульфатов

| Химическая формула и название | Области использования |
|---|--|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ глауберова соль (мирабилит)  |  Производство синтетических моющих средств, целлюлозы, стекольное производство, текстильная промышленность |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ горькая (английская) соль  |  Медицина — для снижения давления при внутривенном введении; слабительное средство. Микроудобрение. Сушка растворителей в лабораторной практике безводным сульфатом магния |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ медный купорос  |  Медицина и растениеводство — антисептик. В составе бордосской смеси как фунгицид |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ железный купорос  |  Сельское хозяйство — фунгицид, деревообрабатывающая промышленность — антисептик для пропитки древесины. Производство минеральных красок |



Разбавленная серная кислота — сильный электролит, проявляет общие свойства кислот. Концентрированная серная кислота — сильный окислитель.

Серная кислота как двухосновная образует два ряда солей — гидросульфаты (кислые) и сульфаты (средние).

При взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами образуются соль и водород, а концентрированной — соль, вода и продукты восстановления серы — SO_2 , S и H_2S .

Для качественного обнаружения сульфат-ионов используют растворы хлорида или нитрата бария.

В основе промышленного получения серной кислоты из пирита лежат реакции, осуществляемые в соответствии со схемой:



Вопросы, задания, задачи

1. Запишите молекулярную и структурную формулы серной кислоты. Назовите области её применения.

2. Из текста параграфа выпишите формулы: а) кислых солей; б) кристаллогидратов. Назовите их.

3. Составьте формулы веществ: а) сульфат бария, гидросульфат лития, сульфат железа(II), сульфат железа(III); б) сульфат магния, сульфат алюминия, гидросульфат бария, сульфат серебра(I).

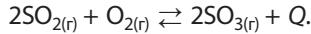
4. Из перечня Mg, Zn, Al, Ag, Fe, Cr, Sn, Cu, Au, Pt выпишите символы металлов, которые: а) не вытесняют водород из раствора серной кислоты; б) пассивируются концентрированной серной кислотой.

5. Составьте уравнения реакций образования кислых и средних солей при взаимодействии гидроксидов натрия и кальция: а) с серной кислотой; б) сернистой кислотой; в) оксидом серы(IV). Назовите образующиеся соли.

6. Оксид серы(VI) массой 8 г растворили в воде массой 132 г. Определите массовую долю кислоты в растворе.

7. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций, протекающих при взаимодействии цинка с концентрированной серной кислотой разной концентрации, согласно схемам на с. 193, 194.

8. Вторая стадия производства серной кислоты из пирита — окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI) основана на обратимой каталитической реакции:



В условиях производства SO_3 является газом. Укажите условия смещения равновесия в сторону продукта реакции.

9. Определите массу раствора серной кислоты с массовой долей 20 %, который можно получить при разбавлении раствора объёмом 1 дм³ (плотность 1,835 г/см³) с массовой долей серной кислоты 96 %.

10. Имеется 500 г раствора оксида серы(VI) в серной кислоте. Массовые доли H_2SO_4 и SO_3 составляют 92 % и 8 % соответственно. Сколько граммов воды нужно добавить для получения 100%-ной серной кислоты?



Лабораторный опыт 5. Исследование химических свойств разбавленного раствора серной кислоты

Реактивы: цинк; оксид меди(II); растворы серной кислоты, гидроксида натрия, карбоната натрия; индикаторы — фенолфталеин, лакмус.

1. В пробирку налейте 1 см³ раствора серной кислоты и испытайте его индикатором — лакмусом.

2. В четыре пробирки поместите: цинк (2 гранулы), оксид меди(II) (на кончике шпателя), раствор гидроксида натрия (1 см³) с одной каплей фенолфталеина, раствор карбоната натрия (1 см³).

3. В каждую из пробирок добавьте небольшое количество раствора серной кислоты. Отметьте признаки реакций.

Пробирку с оксидом меди(II) можно слегка подогреть или подождать появления признаков реакции через несколько минут.

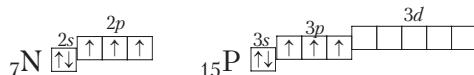
Сделайте вывод о свойствах разбавленной серной кислоты.

§ 36. Элементы VA-группы. Азот и фосфор

Азот и фосфор как химические элементы

| |
|--|
| N $_{\text{азот}}$ $1s^22s^22p^3$ $14,00674$ |
| P $_{\text{фосфор}}$ $[Ne] 3s^23p^3$ $30,9738$ |

Элементы VA-группы азот ${}_7\text{N}$ и фосфор ${}_{15}\text{P}$ образуют простые вещества, относящиеся к неметаллам. К этой же группе периодической системы относят мышьяк ${}_{33}\text{As}$, сурьму ${}_{51}\text{Sb}$ и висмут ${}_{83}\text{Bi}$. На внешнем электронном слое, общая конфигурация которого ns^2np^3 , их атомы имеют по 5 электронов, из которых три неспаренных на p -подуровне:



Низшая степень их окисления равна -3 , высшая $+5$, при этом фосфор чаще всего проявляет положительные степени окисления $+3$ и $+5$, а азот образует достаточно устойчивые соединения со степенями окисления $+1$, $+2$, $+3$, $+4$ и $+5$. Азот — третий по электроотрицательности элемент после кислорода и фтора, а фосфор незначительно уступает водороду (см. § 11, табл. 7, с. 60).

Распространённость азота и фосфора в природе

Среди элементов VA-группы на Земле наиболее распространён фосфор, его массовая доля — 0,1 %. Азота гораздо меньше, но он преобладает в атмосфере — объёмная доля 78 %, массовая — 75,5 %. Из немногочисленных минералов азота наиболее значимы селитры: NaNO_3 — натриевая селитра и KNO_3 — калийная селитра.

Фосфор на Земле встречается исключительно в виде соединений и входит в состав фосфоритов и апатитов (их основной компонент — фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), а также фторапатитов $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$.

Соединения азота и фосфора важны для живых организмов: азот как составная часть аминокислот и белков, фосфор — нуклеиновых кислот, АТФ (аденозинтриофосфорной кислоты), ферментов, костной системы. Для человека суточная потребность в фосфоре достаточно высока — от 1 г до 3,8 г в зависимости от возраста и физиологического состояния организма. При нагрузках потребность возрастает в 1,5–2 раза. Наиболее богаты фосфором ядра семян тыквы, подсолнечника, а также какао, печень, рыба, твёрдые сыры и другие молочные продукты. Недостаток в азоте и фосфоре зачастую испытывают растения. Для возделываемых культур эта проблема решается внесением удобрений.

Азот как простое вещество

Азот как простое вещество состоит из двухатомных молекул N_2 , графическая формула молекулы азота $\text{N}\equiv\text{N}$. Атомы азота связаны между собой трёхм яковалентными неполярными связями, причём одна из них — σ -связь и две π -связи (рис. 87).

Энергия связи в молекуле азота очень высока и составляет 945 кДж/моль (для сравнения: O_2 — 494 кДж/моль, Cl_2 — 243 кДж/моль),

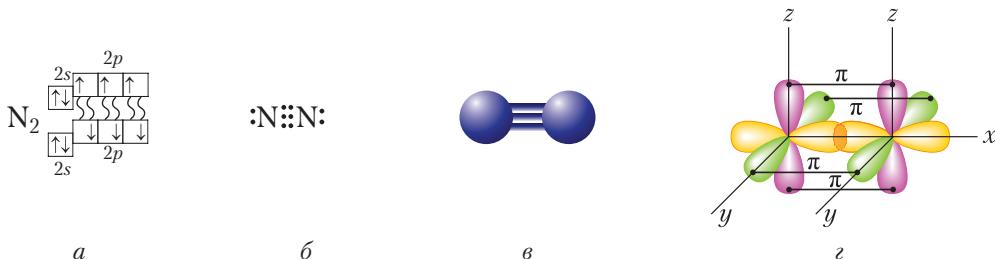


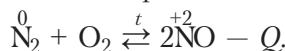
Рис. 87. Строение молекулы азота: а — электронно-графическая схема, б — электронная формула, в — шаростержневая модель, г — схема перекрывания электронных облаков

что свидетельствует о прочности связей, а значит, и большой химической инертности вещества. Действительно, в подавляющем большинстве реакции с участием азота протекают в «жёстких условиях» (при очень высоких температурах и давлениях).

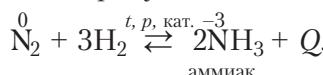
Физические свойства. Небольшое значение относительной молекулярной массы ($M_r(N_2) = 28$) и отсутствие полярности у молекул азота определяют низкие температуры кипения и плавления -196°C и -210°C . Азот — газ (н. у.) без цвета и запаха, почти не растворяется в воде.

Химические свойства. Азот в реакциях с кислородом и фтором проявляет свойства восстановителя, а с металлами и водородом — окислителя.

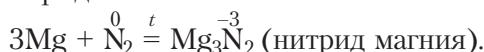
1. **Азот как восстановитель.** Реакция азота с кислородом протекает при температуре около 3000°C — в электрической дуге или разряде молнии. Реакция является эндотермической. При этом образуется оксид азота(II):



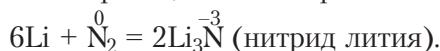
2. **Азот как окислитель.** Реакция азота с водородом протекает при высокой температуре и давлении даже в присутствии катализаторов:



Реагируя с металлами (при повышенной температуре), азот образует бинарные соединения нитриды:



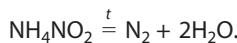
С литием азот вступает в реакцию без нагревания:



Нитриды легко разлагаются водой, образуя аммиак и гидроксиды металлов:



Азот получают в промышленных масштабах из сжиженного воздуха, в лаборатории в небольших количествах — разложением нитрита аммония:

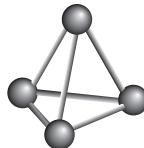
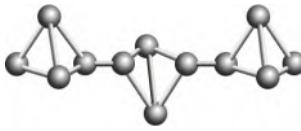


Применение. Основная область применения азота — производство аммиака. Его используют также для создания инертной среды при хранении пищевых продуктов, произведений искусства и рукописей, в пожаротушении, лазерной резке металлов. Расширяется спектр его применения в медицине и косметологии, например криоконсервация клеток, криотерапия (удаление папиллом и гемангиом).

Фосфор как простое вещество

Фосфор, являясь элементом VA-группы, как и азот, способен образовывать молекулу состава P_2 . Однако, в отличие от молекулы азота, двухатомная молекула фосфора неустойчива. Поэтому фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, в которых реализуются лишь одинарные связи $P-P$: фосфор белый, красный, чёрный и другие (табл. 29).

Таблица 29. Строение и физические свойства аллотропных модификаций фосфора

| Аллотропные модификации фосфора | Строение | Температура плавления | Температура кипения |
|--|---|-----------------------|---|
| P_4 фосфор белый  |  Шаростержневая модель молекулы P_4 | 44 °C | 281 °C |
| P фосфор красный  |  Фрагмент структуры красного фосфора | 260 °C | — Возгоняется при температуре около 400 °C |

Физические свойства. Белый фосфор P_4 представляет собой воскообразное вещество с чесночным запахом, ядовит. На воздухе в темноте светится зеленовато-жёлтым цветом в результате медленной химической реакции окисления (хемилюминесценция (рис. 88)).

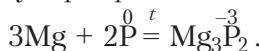
Красный фосфор — аморфное вещество полимерного строения, не имеет запаха, его токсичность невысокая.

Между аллотропными модификациями фосфора возможны взаимопревращения, протекающие при определённых температурах и давлениях.

Рис. 88. Фрагмент картины английского художника Джозефа Райта «Алхимик, открывавший фосфор»

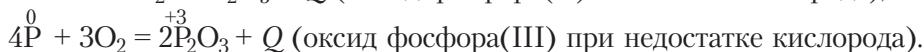


Химические свойства. Как окислитель фосфор при нагревании вступает в реакции с *металлами*, образуя фосфиды:



С *водородом* фосфор не реагирует.

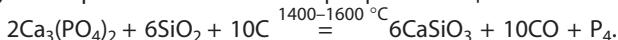
Как восстановитель фосфор реагирует с *кислородом* и другими сильными окислителями. В чистом кислороде и на воздухе фосфор ослепительно горит, образуя белый дым (частицы твёрдых оксидов фосфора):



Белый фосфор может самовоспламеняться на воздухе, а красный загорается лишь при поджигании, что объясняется различной прочностью химических связей между атомами фосфора в аллотропных модификациях.



Фосфор получают прокаливанием смеси фосфата кальция с песком и углём:



Не реагируя с водородом непосредственно, фосфор тем не менее образует водородные соединения. Так, фосфин можно получить косвенно, например, из фосфидов, которые разрушаются как водой, так и кислотами: $\text{Mg}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{PH}_3 \uparrow$.

Фосфин PH_3 — газ с чесночным запахом.

В природе водородные соединения фосфора встречаются там, где происходит интенсивное разложение белковых веществ.

Применение. Белый фосфор используют для производства фосфорных кислот и их производных, в металлургии как компонент некоторых жаропрочных сплавов. Красный фосфор применяют в производстве спичек, в органическом синтезе (лекарственные препараты, ядохимикаты). Образцы фосфора, содержащие нуклид ^{32}P («меченный атом») с периодом полураспада 14,22 суток, используют в исследовательских работах.

Низшая степень окисления азота и фосфора -3 , высшая $+5$.

Инертность простого вещества азот обусловлена наличием тройной связи в молекуле N_2 .

Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций: белый, красный и другие.

Азот и фосфор проявляют как восстановительные, так и окислительные свойства. Фосфор не реагирует с водородом.

Вопросы, задания, задачи

1. Назовите: а) формулу простого вещества азот; б) формулу белого фосфора; в) низшую степень окисления азота; г) высшую степень окисления фосфора; д) особенности запаха белого фосфора; е) аллотропную модификацию фосфора, используемого в производстве спичек; ж) природные соединения фосфора; з) химические формулы калиевой селитры, натриевой селитры; и) содержание азота в воздухе.

2. Запишите символы элементов VA-группы и общую формулу их электронной конфигурации.

3. Охарактеризуйте электронное строение атомов азота и фосфора.

4. Опишите физические свойства азота и аллотропных модификаций фосфора.

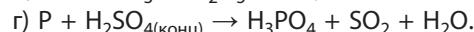
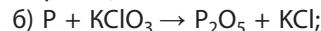
5. Заполните таблицу для реагентов кислород, водород, литий, магний (впишите в своей тетради соответствующие уравнения возможных реакций).

| Реагент | N_2 | P |
|---------|-------|---|
| | | |

Сделайте выводы о сходстве и различии свойств азота и фосфора.

6. При взаимодействии кальция массой 0,9 г с азотом получено соединение массой 1,11 г. Установите химическую формулу соединения.

7. Фосфор окисляется хлором, азотной и серной кислотами. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в схемах этих реакций:



8. Рассчитайте массу белого фосфора, который можно получить при прокаливании с песком и углём фосфорита, содержащего фосфат кальция массой 6,2 т, если выход продукта составляет 92 %. Реакция протекает согласно уравнению на с. 201.

9. Как влияет повышение температуры и давления на смещение равновесия в реакциях: а) $N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO_{(r)} - Q$; б) $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)} + Q$?

10. В замкнутый сосуд поместили водород химическим количеством 6 моль и азот количеством 4 моль и нагрели до 450 °C в присутствии катализатора. Определите объёмную долю аммиака в конечной смеси, если доля вступившего в реакцию азота равна 15 %.



§ 37. Аммиак

Водородное соединение азота аммиак — вещество молекулярного строения. Его структурная формула $\begin{array}{c} H-N-H \\ | \\ H \end{array}$. В молекуле аммиака, как указано в § 13, имеются три одинарные ковалентные полярные связи, образованные по обменному механизму. Электронная плотность смещена к атому азота, у которого имеется неподелённая пара *s*-электронов. Поэтому молекула

аммиака полярна и имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 89).

Взаимное отталкивание атомов водорода приводит к увеличению валентного угла между направлениями ковалентных связей N—H от 90° до 107° .

Физические свойства. Аммиак — бесцветный газ (н. у.) с характерным резким запахом (запах нашатырного спирта). Он хорошо растворяется в воде: при 20°C в одном объёме воды растворяется около 700 объёмов аммиака (сравним: $\text{O}_2 = 0,03$, $\text{SO}_2 = 40$, $\text{HCl} = 400$ объёмов). Температура кипения аммиака довольно высокая и составляет -33°C . При небольшом давлении этот газ легко сжижается. Температура плавления -78°C , ниже её аммиак существует в виде бесцветных кристаллов. Высокая температура кипения и растворимость в воде обусловлены наличием значительного межмолекулярного взаимодействия, то есть образованием водородных связей как между самими молекулами аммиака (в твёрдом и жидким состояниях), так и между молекулами воды и аммиака (в водном растворе) (рис. 90).

Получение аммиака. Аммиак является одним из ключевых продуктов химической промышленности. Его мировое производство растёт вместе с глобальным спросом на удобрения и в настоящее время превышает 220 млн тонн в год. В Республике Беларусь его производит ОАО «Гродно Азот» — более 1 млн тонн в год.

В промышленности аммиак синтезируют из азота и водорода. Реакция экзотермическая и обратимая, катализатором служит железо, оптимальная температура синтеза $420\text{--}450^\circ\text{C}$, давление $30\text{--}100$ МПа:

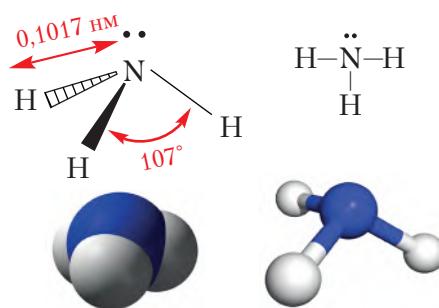
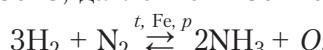
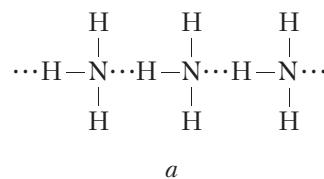
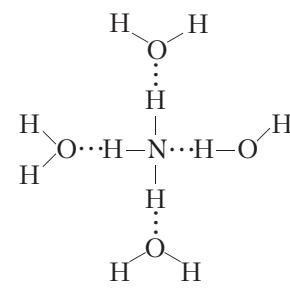


Рис. 89. Пространственная и структурная формулы, масштабная и шаростержневая модели молекулы аммиака



a



b

Рис. 90. Водородные связи:
a — в жидком аммиаке,
b — в водном растворе аммиака

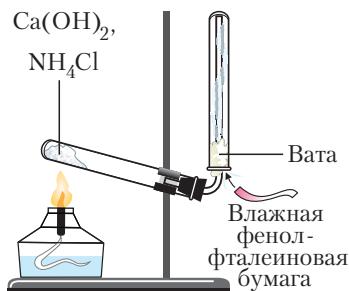
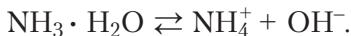
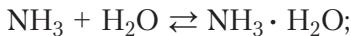


Рис. 91. Получение аммиака в лаборатории

степени окисления -3 обуславливает реакции только с повышением степени окисления. Это означает, что аммиак проявляет свойства восстановителя.

I. Реакции *без изменения степени окисления* протекают, если аммиак взаимодействует с водой и кислотами. При этом аммиак проявляет основные свойства.

Растворение аммиака в воде приводит к образованию гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — слабого основания (рис. 92).



Водные растворы аммиака имеют щелочную среду ($\text{pH} > 7$) и окрашиваются фенолфталеином в малиновый цвет.

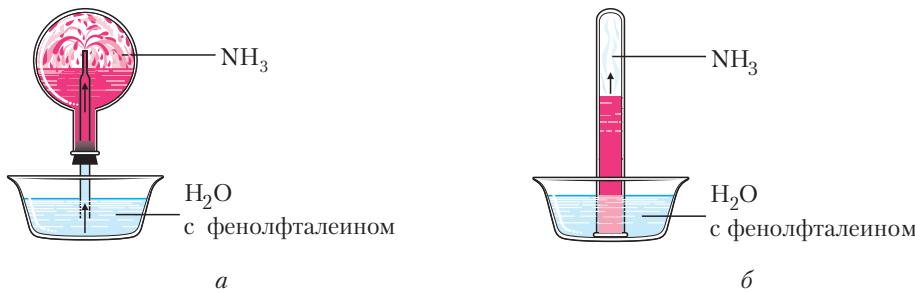
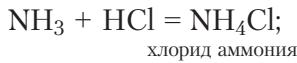
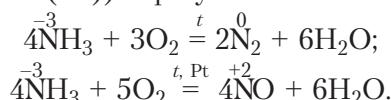


Рис. 92. Растворение аммиака в воде: *а* — через капилляр — «фонтан», *б* — в пробирке

Взаимодействие аммиака с кислотами:



II. Реакции с изменением степени окисления атома азота. Это реакции аммиака как восстановителя. Восстановительные свойства аммиака проявляется в реакциях с кислородом. Состав продуктов зависит от условий проведения реакции. В чистом кислороде и на воздухе он сгорает при нагревании (в смесях — взрывается) с образованием азота и воды, а в присутствии катализаторов (платины, оксидов железа(III) и хрома(III)) образуются оксид азота(II) и вода:

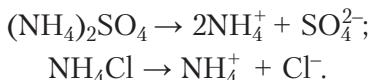


Реакция каталитического окисления аммиака важна как этап его переработки в азотную кислоту.

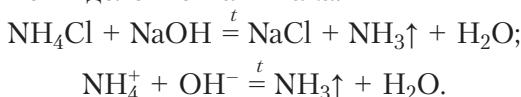
Соли аммония

Реакции аммиака с кислотами позволяют получить разнообразные соли аммония.

Соли аммония представляют собой твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Их растворы являются сильными электролитами, диссоциирующими с образованием катиона аммония и аниона кислотного остатка:



Важнейшей особенностью солей аммония является взаимодействие со щелочами с выделением аммиака:



Взаимодействие солей аммония со щелочами при нагревании используют для обнаружения ионов аммония (*качественная реакция на ион NH_4^+*). Для этого к нагреваемой смеси подносят влажную индикаторную бумагку. В присутствии аммиака фенолфталеиновая бумага становится малиновой, лакмусовая — синей (рис. 93, Приложение 3).

Применение аммиака и солей аммония. Основная часть производимого аммиака идёт на производство удобрений (аммиачная селитра NH_4NO_3 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и др.) и азотной кислоты. Аммиак востребован в производстве соды, красителей, полимеров. Его используют в животноводстве для повышения содержания азота

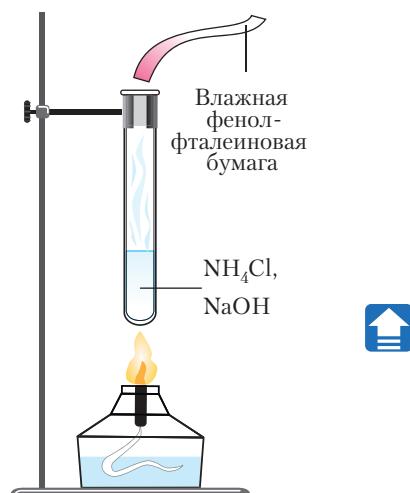


Рис. 93. Определение иона аммония



Рис. 94. Нашатырь NH_4Cl :
а — порошок, б — кристаллы

в кормах. Аммиачную воду (18–25%-ный водный раствор) применяют как жидкое удобрение. Нашатырный спирт (водный раствор аммиака с массовой долей 3–10 %) используют в медицине. В быту нашатырный спирт применяют для выведения пятен с одежды, при чистке посуды, сантехники, ювелирных украшений, для мытья стёкол и хрустала.



Не следует путать нашатырный спирт ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с нашатырём — солью и минералом состава NH_4Cl .

Нашатырь применяют в качестве удобрения на нейтральных и щелочных почвах, используют как флюс для удаления оксидной плёнки при пайке металлов, в гальванических элементах как компонент электролита (рис. 94), карбонат и гидрокарбонат аммония используют в качестве разрыхлителей для теста при выпечке.

Аммиак NH_3 проявляет свойства восстановителя в реакциях с кислородом и другими окислителями. Водный раствор аммиака является слабым основанием.

Аммиак получают в промышленности синтезом из водорода и азота, в лаборатории — из хлорида аммония и гашёной извести.

Важнейшие области применения аммиака — производство удобрений и азотной кислоты.

Соли аммония обнаруживают по выделению аммиака при нагревании их со щёлочью.

Вопросы, задания, задачи

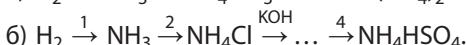
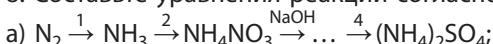
- Из приведённого ряда выпишите формулы: а) водородных соединений элементов VA-группы; б) нелетучих водородных соединений: NH_3 , NaH , CH_4 , LiH , PH_3 , AsH_3 , CaH_2 .
- Укажите агрегатное состояние аммиака при давлении 101,325 кПа в следующих температурных интервалах:
 - от -33°C до -80°C ;
 - от -5°C до $+80^\circ\text{C}$;
 - от -50°C до -70°C ;
 - от -25°C до $+25^\circ\text{C}$.
- Определите относительную плотность аммиака по водороду и воздуху. По отношению к какому из указанных газов аммиак легче?
- Нарисуйте схемы образования водородных связей: а) в жидким аммиаке; б) между молекулами воды; в) в растворе аммиака в воде. Почему аммиак нельзя собирать методом вытеснения воды?

5. Перечислите условия синтеза аммиака в промышленности. Запишите уравнение этой реакции. Почему синтез ведут при высоком давлении?

6. Рассчитайте объём (н. у.) аммиака, выделившегося в реакции хлорида аммония массой 5,35 г с достаточным количеством гидроксида кальция.

7. Определите химическую формулу соединения, в котором массовые доли азота, водорода, серы и кислорода соответственно равны 12,17 %, 4,35 %, 27,83 %, 55,65 %.

8. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



9. В четыре пробирки с растворами солей добавили раствор гидроксида натрия. В первой пробирке выпал белый осадок, в третьей — голубой. Во второй и четвёртой видимых изменений не наблюдали, поэтому их подогрели и к отверстиям поднесли влажную фенол-фталениновую бумагу. При этом бумага стала малиновой над четвёртой пробиркой. Назовите содержимое каждой пробирки, если для определения были предложены соли: а) нитрат натрия, нитрат аммония, нитрат меди(II), нитрат магния; б) хлорид аммония, хлорид калия, сульфат меди(II), хлорид кальция. Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Молярная масса газовой смеси, состоящей из аммиака и водорода, равна 14 г/моль. Определите объёмную долю аммиака в смеси.



Лабораторный опыт 6. Обнаружение ионов аммония в растворе

Реактивы: растворы хлорида (или сульфата) аммония, гидроксида натрия, индикаторная бумага.

В закреплённую в штативе пробирку с раствором хлорида (сульфата) аммония добавьте раствор гидроксида натрия объёмом 1–2 см³. Прогрейте смесь в течение нескольких секунд, поднеся к отверстию пробирки (не касаясь стеклок!) влажную индикаторную бумагу. Отметьте изменение цвета.

Сделайте вывод, как можно обнаружить ионы аммония в растворе.



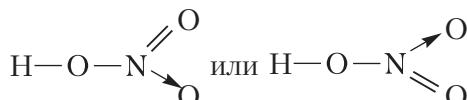
§ 37.1

§ 38. Азотная кислота

Азот образует несколько кислот, важнейшей из которых является азотная кислота HNO₃. Ей соответствует оксид с атомами азота в степени окисления +5: N₂O₅.

В молекуле кислоты атом азота образует четыре ковалентные связи: три из них — по обменному механизму, а одну — по донорно-акцепторному (см. с. 86).

В соответствии с этим структурная формула молекулы азотной кислоты имеет вид:



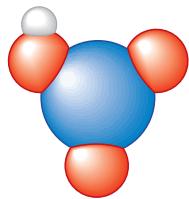
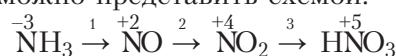


Рис. 95. Масштабная модель молекулы азотной кислоты

При этом атом азота имеет валентность IV, а степень окисления +5. Масштабная модель молекулы представлена на рисунке 95.

Получение

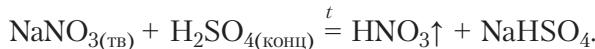
В основе промышленного получения азотной кислоты лежат реакции последовательного окисления аммиака, которые можно представить схемой:



и отразить уравнениями реакций:

- 1) каталитическое окисление аммиака: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{Pt, t}]{+3} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$;
- 2) самопроизвольное окисление оксида азота(II): $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$;
- 3) поглощение оксида азота(IV) водой в присутствии кислорода: $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$, а также $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}\uparrow$.

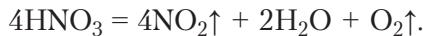
В лаборатории азотную кислоту можно получить взаимодействием твёрдой соли (селитры — нитрата натрия или калия) с концентрированной серной кислотой:



Этот способ предложил ещё в XVII веке немецкий химик и аптекарь Рудольф Глаубер, а полученную кислоту назвал «спиритус нитри» — «дух селитры».

Физические свойства

Азотная кислота в интервале температур от $-41,6$ до $+82,6$ °C является жидкостью. Запах резкий, удушливый. Плотность — $1,51$ г/см³ (меньше, чем у серной, но выше, чем у соляной кислоты). Смешивается с водой в любых соотношениях (неограниченная растворимость). При хранении может быть слегка окрашена в бурый цвет вследствие разложения с образованием бурого газа NO_2 :



Химические свойства

HNO_3 — сильная одноосновная кислота, проявляет общие свойства кислот, обусловленные ионом водорода, а окислительные свойства — за счёт атома азота в достаточно высокой степени окисления +5.

I. Общие химические свойства. К общим химическим свойствам азотной кислоты относятся её действие на индикаторы и образование солей. Изменение окраски индикаторов происходит за счёт ионов водорода H^+ , образующихся при диссоциации кислоты:

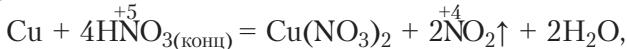


Соли (нитраты) образуются при взаимодействии с основными и амфотерными оксидами (1), гидроксидами металлов (2), другими солями (3):

| | | |
|---|--|---|
| 1 | $MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$ оксид основный | $MgO + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2O$ |
| | $ZnO + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$ оксид амфотерный | $ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$ |
| 2 | $KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$ основание (щёлочь) | $H^+ + OH^- = H_2O$ |
| | $Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$ гидроксид амфотерный | $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$ |
| 3 | $Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$ соль | $2H^+ + CO_3^{2-} = CO_2 \uparrow + H_2O$ |

II. *Окислительные свойства азотной кислоты.* Эти свойства HNO_3 проявляется в реакциях с металлами, неметаллами, органическими веществами.

Она окисляет металлы, расположенные в ряду активности как до водорода, так и после водорода, кроме золота и платины. Так, при взаимодействии *концентрированной азотной кислоты с медью* и другими малоактивными металлами (Ag , Hg и др.) продуктом восстановления является оксид азота(IV) – бурый газ:

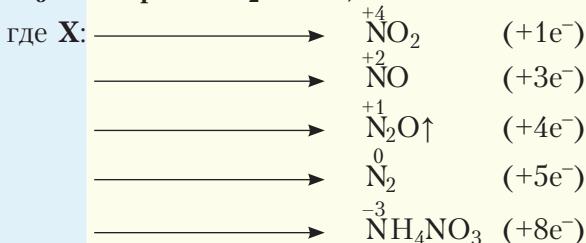


а в *разбавленной азотной кислоте* – оксид азота(II):



Состав образующихся продуктов зависит как от концентрации азотной кислоты, так и от активности металла. При этом чем ниже концентрация азотной кислоты и выше активность металла, тем сильнее восстанавливается азот.

С более активными металлами продуктами восстановления могут быть N_2O , NO , NO_2 , N_2 , NH_4NO_3 . В общем виде взаимодействие азотной кислоты с металлами можно представить схемой:

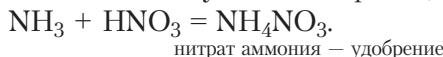


Как правило, в реакции образуется смесь продуктов восстановления с преобладанием отдельных из них.

Вспомним также (9 кл.), что концентрированная азотная кислота при низких температурах не взаимодействует с железом, хромом, алюминием, свинцом, кобальтом — пассивирует их. Помимо металлов, азотная кислота окисляет многие неметаллы (C, S, P). Органические вещества в концентрированной кислоте могут воспламеняться (амины, скапидар).

Применение азотной кислоты

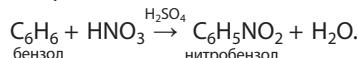
Азотную кислоту применяют для получения нитратов, например:



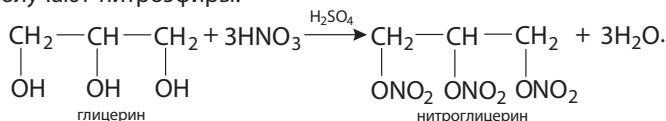
Её широко используют в органическом синтезе.



Нитрованием углеводородов получают нитросоединения (нитробензол — исходное вещество для синтеза анилина и красителей на его основе):



При взаимодействии с органическими веществами, содержащими OH-группы (глицерин, целлюлоза), получают нитроэфиры:



Нитроглицерин (нитроэфир) используют в медицине и для получения ряда сортов бездымного пороха.

Нимраты

Соли азотной кислоты все без исключения хорошо растворимы в воде. Важнейшим **химическим свойством нитратов** является их *способность разлагаться при нагревании с образованием кислорода*. Состав образующихся продуктов зависит от активности металла.

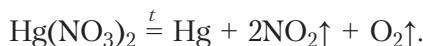
1. Нитраты щелочных и щёлочноземельных металлов образуют *нитрит* и кислород:



2. Нитраты металлов, расположенных в ряду активности от магния до меди, разлагаются с образованием *оксида металла*, оксида азота(IV) и кислорода:



3. Нитраты металлов, расположенных в ряду активности после меди, при разложении образуют *металл*, оксид азота(IV) и кислород:



Термическое разложение нитратов можно представить схемой:

| | | | |
|---------------|-------------------|-------------|---|
| Нитрат | <u>нагревание</u> | до Mg → | нитрит $\text{Me}(\text{NO}_2)_x + \text{O}_2 \uparrow$ |
| | | [Mg – Cu] → | оксид металла $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ бурый газ |
| | | после Cu → | металл + $\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ бурый газ |

Выделение кислорода при разложении позволяет обнаружить нитрат по «вспышке твёрдой соли на раскалённом угольке» (Приложение 3).

Следует отметить, что нитрат аммония, разлагаясь при температуре не выше 200 °C, кислорода не образует:



Применение нитратов. Нитраты натрия, калия, кальция, аммония (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3) называют селитрами и используют в качестве удобрений. Ещё одно важное направление использования нитратов — пиротехника: нитраты разлагаются при нагревании с выделением кислорода, который является сильным окислителем, особенно в момент выделения. Кислород при этом служит окислителем других компонентов пороха.

Разложение нитрата натрия можно использовать в лаборатории для *получения кислорода*:



(продукты — кислород и нитрит натрия — соль слабой азотистой кислоты).

Нитрат серебра(I) — составную часть ляписа — используют в *медицинских целях*. В пищевой промышленности используют нитрат и нитрит натрия как консерванты (E251, E250) для сыров и колбасных изделий. Мясным изделиям эти соли придают яркий розово-красный цвет. Этими солями пользовались ещё древние греки и египтяне.

Азотную кислоту в промышленности получают из аммиака. Она окисляет все металлы, за исключением золота и платины. При взаимодействии меди с концентрированной азотной кислотой образуется, кроме соли и воды, оксид азота(IV) NO_2 , а с разбавленной — оксид азота(II).

Нитраты применяют в качестве азотных удобрений. Использование многих нитратов в пиротехнике основано на их способности разлагаться с выделением кислорода.

Вопросы, задания, задачи

- Выпишите из текста параграфа восемь формул нитратов.
- Перечислите важнейшие физические свойства азотной кислоты.
- Укажите окраску раствора азотной кислоты при добавлении: а) лакмуса; б) метилоранжа.
- Составьте формулы нитратов магния, лития, железа(III), бария.
- Проанализируйте возможность протекания реакций в растворе между азотной кислотой и солями: хлорид калия, карбонат калия, сульфид натрия, сульфат натрия.
- Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах между азотной кислотой и веществами, формулы которых: Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 .
- Рассчитайте массу соли, которую можно получить в результате взаимодействия меди и раствора массой 50 г с массовой долей азотной кислоты 60 % (кислота концентрированная).
- Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнениях реакций с участием азотной кислоты:

$$\text{S} + \text{HNO}_3_{(\text{конц})} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{Mg} + \text{HNO}_3_{(\text{конц})} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- Запишите уравнения реакций согласно схеме:
 - $\text{NO}_2 \xrightarrow{1} \text{HNO}_3 \xrightarrow{2} \text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{X} \xrightarrow{\text{O}_2/\text{Pt}} \dots;$
 - $\text{Cu} \xrightarrow{1} \text{NO}_2 \xrightarrow{2} \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{CaCO}_3} \text{X} \xrightarrow{\text{KOH}} \dots$
- Какой минимальный объём раствора азотной кислоты с массовой долей 80 % и плотностью 1,45 г/см³ необходим для растворения серебра массой 4,32 г? Реакция проходит по схеме: $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.



§ 39. Кислородсодержащие соединения фосфора

К наиболее значимым кислородсодержащим соединениям фосфора относят оксид фосфора(V), фосфорную кислоту и её соли.

Оксиды фосфора

Взаимодействие кислорода с фосфором приводит к образованию оксидов, состав которых зависит от условий проведения реакции.

При сжигании фосфора в чистом кислороде, как указано на с. 201, получается оксид фосфора(V) P_2O_5 , а при недостатке кислорода — оксид фосфора(III) P_2O_3 .



Белый фосфор являлся одним из первых дымообразующих веществ, при сжигании которого во времена военных действий образовывалась дымовая завеса из частиц P_2O_5 . Дым — дисперсная система, состоящая из твёрдых взвешенных частиц в газовой среде.

Оксид фосфора(V) считают самым эффективным осушителем. Причём осушителем является и образующаяся при этом кислота. Обращаться с P_2O_5 следует крайне осторожно, так как при попадании на кожу оксид вызывает сильнейшие ожоги, одна из причин — обезвоживание тканей.

Оксид фосфора(V) P_2O_5 — высший оксид фосфора, и ему соответствует гидроксид H_3PO_4 — фосфорная (или *ортофосфорная*) кислота.

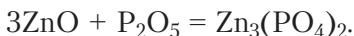
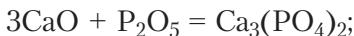
P_2O_5 — белое твёрдое вещество ($T_{\text{пл.}} = 420^\circ\text{C}$). Является типичным кислотным оксидом: реагирует с водой (1), основными оксидами (2) и щелочами (3), широко используется в органическом синтезе. Рассмотрим особенности этих реакций:

1. Конечным продуктом реакции оксида фосфора(V) с водой является фосфорная кислота H_3PO_4 :

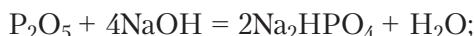
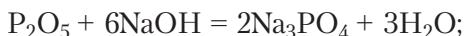


Оксид фосфора(V) не только растворяется в воде, но и «жадно» поглощает пары воды из воздуха, то есть гигроскопичен, используется в качестве осушителя.

2. Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами приводит к образованию солей:

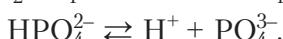


3. При растворении P_2O_5 в щелочах могут образовываться как средние, так и кислые соли (в зависимости от соотношения реагентов). Например, при взаимодействии с гидроксидом натрия могут образоваться Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 или NaH_2PO_4 :



Фосфорная кислота

Химические и физические свойства. Фосфор образует несколько кислот, однако самой устойчивой является фосфорная кислота H_3PO_4 (рис. 96). Из структурной формулы её молекулы видно, что кислота трёхосновна. H_3PO_4 — вещество, температура плавления которого $42,35^\circ\text{C}$. Это означает, что при комнатной температуре фосфорная кислота — твёрдое вещество. Фосфорная кислота хорошо растворима в воде. В водном растворе диссоциирует ступенчато:



Фосфорная кислота — слабый электролит, диссоциирует преимущественно по первой ступени. В растворах она проявляет *общие* свойства кислот: меняет цвет индикаторов

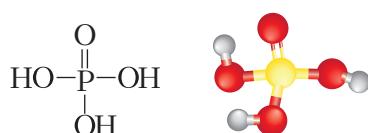
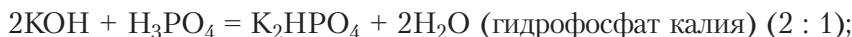
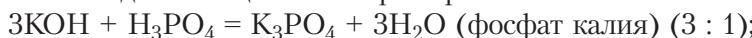


Рис. 96. Структурная формула и шаростержневая модель молекулы фосфорной кислоты

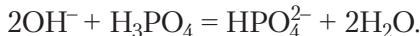
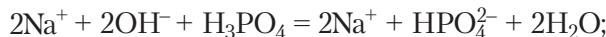
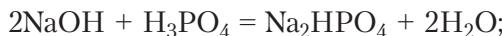
и образует соли в реакциях с металлами, находящимися в ряду активности до водорода (1), основными и амфотерными оксидами (2), гидроксидами металлов и аммиаком (3), другими солями (4); она не является окислителем за счёт аниона:

| | |
|---|--|
| 1 | $3\text{Mg} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\text{металл}} \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ |
| 2 | $3\text{CaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ оксид основный $3\text{ZnO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ оксид амфотерный |
| 3 | $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O};$ основание (щёлочь) $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ аммиак |
| 4 | $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2\uparrow$ соль |

Отметим, что фосфорная кислота образует как средние соли (фосфаты), так и кислые (гидрофосфаты и дигидрофосфаты), в зависимости от соотношения исходных веществ. Например:



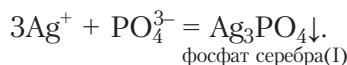
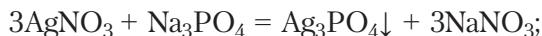
При составлении *уравнений реакций в ионной форме* фосфорную кислоту представляют в виде молекул как преобладающих частиц в её растворе. Например:



Применение и получение. Фосфорную кислоту применяют в производстве удобрений и кормовых средств, для формирования антикоррозионных покрытий на металлах, а также в пищевой промышленности для придания кисловатого вкуса безалкогольным напиткам, для осветления сахара.

Получают H_3PO_4 взаимодействием природных фосфатов с серной кислотой при 60–80 °C с последующим отфильтровыванием осадка CaSO_4 . При этом фосфорная кислота образуется в виде сиропообразного раствора с массовой долей вещества 85 %. Второй способ — сжигание фосфора, полученного прокаливанием природного фосфата с песком и углём, и последующее растворение оксида в воде: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.

Соли фосфорной кислоты. Фосфаты, как правило, нерастворимы, за исключением солей натрия, калия и аммония. Кислые соли более растворимы, чем средние, а дигидрофосфаты имеют большую растворимость, чем гидрофосфаты. Например, фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворим, гидрофосфат CaHPO_4 — мало растворим, а дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — хорошо растворим в воде. Большинство фосфатов обладает высокой термической устойчивостью — не разрушаются при нагревании до температуры плавления. Характерной особенностью фосфатов (средних солей) является образование осадка жёлтого цвета при действии раствора нитрата серебра(I) (Приложение 3):



В отличие от светло-жёлтого осадка бромида серебра(I) и жёлтого осадка йодида серебра(I), фосфат серебра(I) растворяется при добавлении азотной кислоты.

Применение солей фосфорной кислоты. Многие средние и кислые соли фосфорной кислоты ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) используются в качестве удобрений. Фосфаты находят применение в производстве каучука, пластмасс, в металлургии. Фосфат натрия уменьшает жёсткость воды и улучшает моющее действие стиральных порошков. Тем не менее во многих государствах в настоящее время установлены ограничения по применению фосфатов в качестве стиральных моющих средств. Дело в том, что после стирки фосфаты попадают в сточные воды, а затем в водоёмы, способствуя бурному развитию планктона и водорослей — водоёмы «стареют». По некоторым данным, 1 г фосфата стимулирует рост 5–10 кг водорослей.

Оксид фосфора(V) — кислотный оксид.

Фосфорная кислота, в отличие от азотной, является при н. у. твёрдым веществом, относится к слабым кислотам и окислительные свойства проявляет только за счёт атомов водорода.

Соли фосфорной кислоты — фосфаты, гидрофосфаты и дигидрофосфаты — находят широкое применение в качестве удобрений.

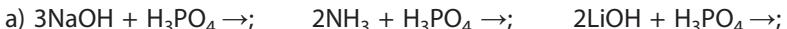
Вопросы, задания, задачи

- Назовите классы веществ, с которыми взаимодействует: а) оксид фосфора(V); б) фосфорная кислота.
- Составьте формулы: а) дигидрофосфата калия; дигидрофосфата кальция; гидрофосфата магния; фосфата железа(III); б) дигидрофосфата магния; гидрофосфата железа(III);

гидрофосфата цинка; фосфата натрия. Запишите уравнения их электролитической диссоциации, учитывая отщепление только ионов металла.

3. Запишите три уравнения последовательных реакций, происходящих при добавлении раствора: а) гидроксида калия к раствору фосфорной кислоты; б) фосфорной кислоты к раствору гидроксида натрия. Назовите образующиеся соли.

4. Составьте уравнения реакций с учётом указанных коэффициентов:



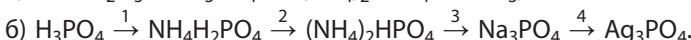
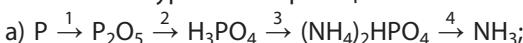
5. Определите количество теплоты, которая выделяется при сгорании фосфора массой 1 кг по термохимическому уравнению реакции:



6. Можно ли в качестве осушителя газообразного аммиака применять P_2O_5 ? Ответ аргументируйте.

7. В трёх пронумерованных пробирках находятся растворы нитрата калия, фосфата калия, хлорида натрия. Предложите план распознавания веществ. Поясните уравнениями реакций в молекулярной и ионной формах.

8. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



9. Необходимо приготовить раствор фосфорной кислоты массой 500 г с массовой долей вещества 5 %. Рассчитайте массы необходимых для этой цели оксида фосфора(IV) и воды.

10. Рассчитайте объём воздуха (н. у.), который необходим для сжигания фосфора массой 1 кг. Чему равна масса фосфорной кислоты, образующейся при растворении полученного оксида фосфора(IV)?



§ 40. Важнейшие минеральные удобрения

Удобрения — вещества, вносимые в почву или другую питательную среду для выращивания растений. Они обеспечивают полноценное питание растений, а значит, улучшают их рост, развитие, плодоношение и повышают урожайность сельскохозяйственных культур.

Удобрения содержат химические элементы, которые необходимы для питания растений, но присутствуют в среде их обитания в недостаточных количествах. Чаще всего растения испытывают недостаток таких биологически значимых элементов, как азот, калий и фосфор. По числу питательных элементов среди удобрений выделяют простые и комплексные. Простые удобрения — *азотные, фосфорные, калийные* — содержат один питательный элемент. В составе комплексных удобрений их несколько, например калийная селитра KNO_3 содержит и азот, и калий.

Наблюдения показывают, что даже при оптимальном количестве и соотношении азота, фосфора и калия не всегда обеспечивается нормальное развитие растений. Оказывается, что важно также наличие в достаточной мере веществ, содержащих магний, марганец, железо, молибден, медь, бор, серу, селен и другие. Их недостаток восполняется внесением *микроудобрений*, содержащих перечисленные элементы (рис. 97).

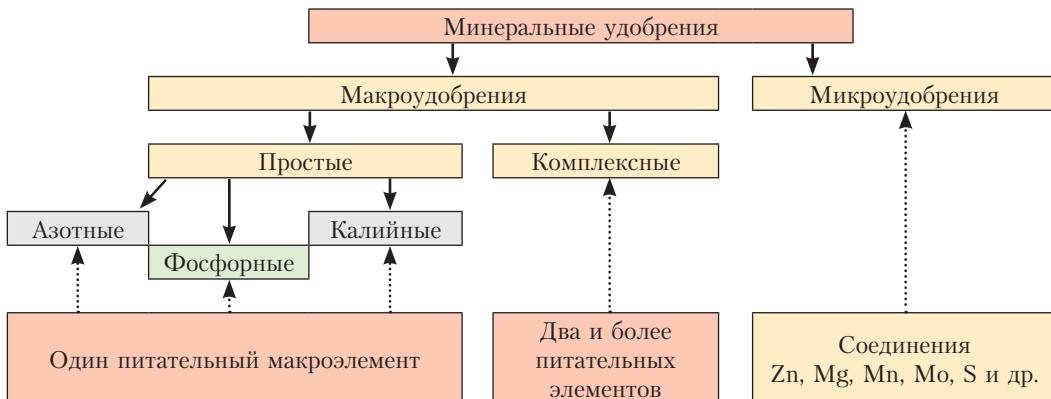


Рис. 97. Типы минеральных удобрений

Плодородие почв увеличивают не только перечисленные выше «прямые» удобрения. Так, плодородие кислых почв ($\text{pH} < 5,5$) повышают, снижая кислотность внесением извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известкованием), мела CaCO_3 или доломитовой муки $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Попытайтесь объяснить, почему при этом кислотность уменьшается.

В процессе изучения элементов VA-группы мы постоянно обращали внимание на применение многих их соединений в качестве удобрений. Систематизируем сведения об удобрениях и дополним краткими сведениями из курса биологии.

Азотные удобрения

Первый признак дефицита азота — цвет листьев от бледно-зелёного до жёлтого, что объясняется недостатком хлорофилла. Растения сильно отстают в росте и развитии.

К азотным удобрениям относятся: *аммиачная вода, нитрат аммония* (аммиачная селитра) NH_4NO_3 , *нитрат калия* (калийная селитра) KNO_3 , *нитрат натрия* (натриевая, или чилийская, селитра) NaNO_3 , *нитрат кальция* (кальциевая селитра) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, *сульфат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *мочевина* (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Также широко используются *органические азотные удобрения*: навоз, птичий помёт, компост, торф, содержащие кроме азота множество других важных для растений компонентов.

Азотные удобрения вносят в первую половине вегетационного периода.



Растения способны накапливать нитраты. Их чрезмерное накопление провоцируется не только избытком внесённых азотных удобрений, но и несбалансированностью с фосфором и калием.

Избыток нитратов в продуктах питания отрицательно сказывается на здоровье: нитраты как в продуктах питания, так и в организме человека превращаются в токсичные нитриты и нитрозамины.

Производителем азотных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гродно Азот». В качестве удобрений объединение выпускает мочевину, сульфат аммония и жидкие азотные удобрения. Большинство твёрдых азотных удобрений выпускаются в гранулированном виде, что препятствует слёживаемости благодаря уменьшению поверхности, которая поглощает атмосферную влагу.

Фосфорные удобрения

При недостатке фосфора листья становятся тёмными, с сине-фиолетовыми оттенками, замедляется цветение и развитие плодов. Растения могут усваивать питательные элементы лишь в растворимой форме. Именно поэтому природные минералы, содержащие фосфат кальция, перерабатывают в более растворимую кислую соль — дигидрофосфат кальция. Он является основой простого и двойного суперфосфатов.

Тем не менее и средняя соль — фосфат кальция в составе фосфоритной муки всё же находит применение в качестве удобрения. Её вносят на кислых почвах либо «под зиму», либо ранней весной до посева. Фосфоритная мука не гигроскопична, не слёживается, хорошо удерживается в почве, и поэтому её можно вносить раз в несколько лет. Привлекательной стороной является также относительно невысокая цена, поскольку в производстве не используются химические превращения. Добытый в карьерах минерал подвергают лишь обогащению (удалению части примесей) и тонко измельчают.

К важнейшим фосфорным удобрениям относятся: *фосфоритная мука — основной компонент $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, простой суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.*

Комплексными удобрениями, содержащими фосфор, являются: *аммофос — смесь двух солей $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащая азот и фосфор;*

аммофоска — смесь аммофоса с хлоридом калия — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl , содержащая азот, фосфор и калий.

Фосфорные удобрения в Республике Беларусь производит ОАО «Гомельский химический завод» на основе импортируемых фосфатов.

Калийные удобрения

При недостатке калия листья тусклые и голубовато-зелёные, по кончикам и краям становятся бурьими и отмирают («краевой ожог листьев»).

Калий стимулирует процессы фотосинтеза, усиливает отток углеводов из листьев в другие части растения, например способствует накоплению крахмала в клубнях картофеля, сахарозы в корнеплодах свёклы. Все калийные удобрения хорошо растворимы. Подкормка калийными удобрениями важна в период формирования завязей и корнеплодов. Важнейшие *калийные удобрения: хлорид калия KCl , сульфат калия K_2SO_4 , зола растений* (в виде карбоната калия — *поташ K_2CO_3*).

Нитрат калия (калийная селитра) KNO_3 является комплексным удобрением, поскольку содержит два питательных элемента — калий и азот.

Беларусь является крупнейшим производителем калийных удобрений.

Каждая шестая тонна калийных удобрений в мире выпускается РУП ПО «Беларуськалий», работающем на базе Старобинского месторождения сильвинита, месторождения калийной и каменной солей.

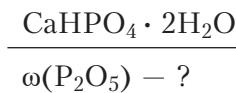
Питательная ценность минеральных удобрений

На товарных упаковках фасованных удобрений в обязательном порядке указывается питательная ценность удобрений. Что же это такое?

Питательная ценность определяется массовой долей питательных элементов в них. Условно принято выражать питательную ценность азотных удобрений *как массовую долю* в них химического элемента азота N, фосфорных — как массовую долю оксида фосфора(V) P_2O_5 , калийных — через массовую долю оксида калия K_2O . Решим простую задачу.

Пример. Определите теоретическую питательную ценность преципитата.

Дано:



Решение

$$\begin{aligned} M(\text{СаНРО}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 172 \text{ г/моль;} \\ M(\text{P}_2\text{O}_5) &= 142 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Питательная ценность преципитата, как и любого другого фосфорного удобрения, определяется массовой долей оксида фосфора(V) P_2O_5 . Составим схему, расставляя коэффициенты относительно фосфора:

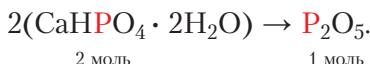


Схема показывает, что удобрению количеством 2 моль соответствует 1 моль питательного элемента в виде P_2O_5 .

$$m(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = 2 \text{ моль} \cdot 172 \text{ г/моль} = 344 \text{ г};$$

$$m(P_2O_5) = 1 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} = 142 \text{ г.}$$

Найдём массовую долю питательного элемента:

$$\omega(P_2O_5) = \frac{142 \text{ г}}{344 \text{ г}} \approx 0,413, \text{ или } 41,3 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega(P_2O_5) = 41,3 \text{ \%}$.

Следует отметить, что питательная ценность определяется в каждой конкретной товарной партии удобрений с учётом примесей. Это означает, что найденное нами в примере теоретическое значение выше, чем у реального удобрения. Так, для товарного преципитата питательная ценность не должна быть ниже 27 % (сравните с рассчитанной теоретически).

Аналогичные (или другие) схемы и теоретические расчёты можно использовать для калийных и азотных удобрений, например:



Удобрения с высоким содержанием питательного элемента называются *концентрированными*. Применение всех видов удобрений позволяет значительно увеличить урожай сельскохозяйственных культур, поэтому производство минеральных удобрений — важнейшая задача химической промышленности. При этом использование удобрений должно быть грамотным и рациональным.

Удобрения — вещества, вносимые в почву или другую питательную среду для улучшения роста, развития и плодоношения растений. Среди минеральных удобрений выделяют простые (азотные, фосфорные, калийные), комплексные и микроудобрения. Комплексные удобрения содержат два, три и более питательных элементов.

Вопросы, задания, задачи

- Запишите химические формулы и названия важнейших фосфорных, калийных и азотных удобрений.
- Перечислите предприятия по выпуску удобрений в Республике Беларусь, их местонахождение и виды выпускаемых удобрений.
- Назовите признаки, свидетельствующие о недостатке в питании растений: а) азота; б) фосфора; в) калия.
- Огурцы и помидоры плохо переносят избыток хлора в почве. Назовите удобрения, пригодные для подкормки этих культур калием.
- Сравните питательную ценность двух удобрений: а) аммиачной селитры и мочевины; б) хлорида калия и поташа.
- Рассчитайте питательную ценность одного из компонентов комплексного удобрения аммофоса — дигидрофосфата аммония.
- Клубеньковые бактерии, живущие в земле в симбиозе с бобовыми растениями, за год накапливают в почве до 400 кг/га связанного азота. Рассчитайте массу аммиачной селитры, которую может компенсировать накопившийся таким образом азот на площади 1 га за один год.
- Фосфорные удобрения получают переработкой фосфоритов. Наиболее распространёнными примесями в них являются фторид и карбонат кальция, оксиды алюминия и железа(III). Составьте уравнения возможных реакций, которые могут протекать при обработке такого фосфорита серной кислотой.
- Один из способов получения кальциевой селитры заключается в обработке известняка азотной кислотой. Рассчитайте массу нитрата кальция, полученного при обработке азотной кислотой известняка массой 50 кг с массовой долей примесей 6 %.

- Определите химическую формулу удобрения, в котором массовая доля кальция — 23,256 %, фосфора — 18,023 %, кислорода — 55,814 %.

*Проведите заседание дискуссионного клуба «За и против»

- Экологические проблемы производства минеральных удобрений.
- Применение минеральных удобрений: плюсы и минусы.



§ 41. Элементы IVA-группы. Углерод и кремний

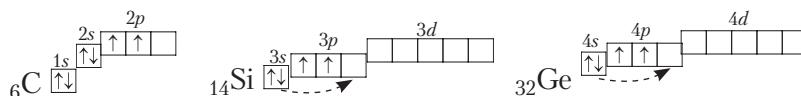
Углерод и кремний как химические элементы

Углерод ${}_{6}C$ и кремний ${}_{14}Si$ являются химическими элементами IVA-группы периодической системы, относятся к неметаллам. Кроме них группа включает также германий ${}_{32}Ge$, олово ${}_{50}Sn$, свинец ${}_{82}Pb$ и флеровий ${}_{114}Fl$.

На внешнем электронном слое атомы содержат по 4 электрона, общая электронная конфигурация которого ns^2np^2 :

| | |
|----------------|--------|
| C | 6 |
| углерод | |
| 2 | |
| $1s^22s^22p^2$ | 12,011 |

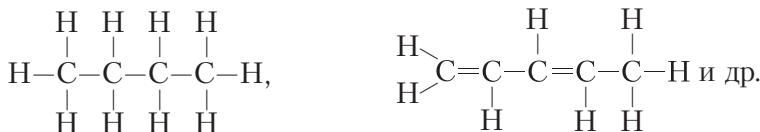
| | |
|-----------------|---------|
| Si | 14 |
| кремний | |
| 2 | |
| $[Ne] 3s^23p^2$ | 28,0855 |



Присоединяя электроны, атомы углерода и кремния проявляют отрицательную степень окисления -4 , при потере электронов $+2$ и $+4$.

При образовании химических связей атомов углерода с атомами других элементов полной отдачи или полного присоединения четырёх электронов не происходит, то есть формируются преимущественно ковалентные связи.

В отличие от других элементов IVA-группы число валентных электронов углерода равно числу валентных орбиталей. Это одна из причин большой устойчивости связи С—С и склонности атомов углерода соединяться друг с другом в цепи:



Распространённость в природе. Кремний — второй по распространённости на Земле элемент. Углерод, по большинству оценок, занимает 16-е место. Сведения о природных соединениях представлены в таблице 30.

Углерод и кремний как простые вещества. Углерод как простое вещество существует в виде нескольких аллотропных модификаций, важнейшие из которых — алмаз, графит, фуллерены. Кремний аллотропных модификаций не образует, существует в виде одного простого вещества с алмазоподобной структурой.

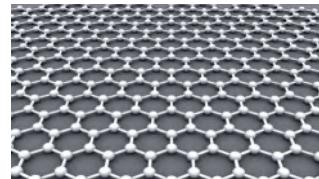
Кристаллические решётки аллотропных модификаций углерода приведены на рисунке 38. Из материала § 16 вы уже знаете, почему алмаз — самое твёрдое вещество, почему графит электропроводен и легко расслаивается. Вам также известно, что фуллерены состоят из сферических молекул C_{60} , C_{80} (см. рис. 38).

Таблица 30. Химические элементы углерод и кремний

| Элемент | Радиус атома, нм | χ | Степени окисления | Природные соединения |
|--------------------------------------|------------------|--------|-------------------|--|
| Углерод ${}_{\text{6}}\text{C}$ | 0,077 | 2,5 | $-4, 0, +2, +4$ | Простые вещества — алмаз, графит. Мел, мрамор, известняк, ракушечник, жемчуг, кальцит (CaCO_3); углекислый газ, природный газ, нефть, органические вещества |
| Кремний ${}_{\text{14}}\text{Si}$ | 0,117 | 1,9 | $-4, 0, +2, +4$ | Кремнезём, кварц, горный хрусталь (основной компонент SiO_2); силикаты металлов |



Графен – аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом.



Материал, обладающий уникальными свойствами — высокой проводимостью и прочностью, гидрофобностью, особыми оптическими свойствами, — вызвал интерес не только учёных, но и технологов, связанных с производством процессоров.

Имеют большое значение и находят широкое применение аморфные формы углерода — древесный уголь, активированный уголь, сажа.

Кремний, в отличие от алмаза, является полупроводником, что позволяет его широко использовать в современных микросхемах. Его применяют также в производстве жаропрочных сталей.

Итак, особенности строения веществ определяют их свойства, а значит, и области использования.

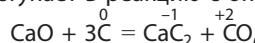
Химические свойства

Углерод и кремний, как и подавляющее число других неметаллов, проявляют как окислительные (например, реагируя с металлами), так и восстановительные свойства (в реакциях с кислородом и фтором, некоторыми оксидами):

| Химические свойства | Углерод | Кремний |
|---------------------|---|---|
| Восстановительные | $\overset{0}{\text{C}} + \overset{t}{\text{O}_2} \xrightarrow{+4} \text{CO}_2$ | $\overset{0}{\text{Si}} + \overset{t}{\text{O}_2} \xrightarrow{+4} \text{SiO}_2$ |
| | $\overset{0}{\text{3C}} + 2\overset{t}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \xrightarrow{+4} 4\overset{t}{\text{Fe}} + \overset{+4}{\text{3CO}_2}$ | $\overset{0}{\text{3Si}} + 2\overset{t}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \xrightarrow{+4} 4\overset{t}{\text{Fe}} + \overset{+4}{\text{3SiO}_2}$ |
| Окислительные | $\overset{0}{\text{4Al}} + \overset{t}{\text{3C}} \xrightarrow{\text{металл}} \overset{-4}{\text{Al}_4\text{C}_3} \quad \text{карбид алюминия}$ | $\overset{0}{\text{2Mg}} + \overset{t}{\text{Si}} \xrightarrow{\text{металл}} \overset{-4}{\text{Mg}_2\text{Si}} \quad \text{силицид магния}$ |
| | $\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{t}{\text{H}_2} \xrightarrow{\text{кат.}, -4} \overset{+2}{\text{CH}_4} \quad \text{метан}$ | С водородом не взаимодействует |



Также вспомним, что углерод вступает в реакцию с оксидом кальция:

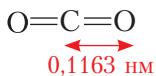


а образующийся при этом карбид используют для получения ацетилена (например, для газовой сварки):

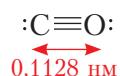


Оксиды углерода – углекислый и угарный газы

Особенности строения и физические свойства. Оксид углерода(IV), или углекислый газ CO_2 , является высшим оксидом углерода и отвечает общей формуле EO_2 . Оксид углерода(IV) – вещество молекулярного строения. Молекула содержит две двойные ковалентные полярные связи, но линейна и поэтому неполярна (рис. 98, а).



а



б

Рис. 98. Структурная формула и масштабная модель молекул:
а — оксида углерода(IV), б — оксида углерода(II)

Вспомним, что углекислый газ бесцветен, тяжелее воздуха ($M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль), частично растворим в воде. В 1 объёме воды при 20°C растворяется 0,88 объёмов CO_2 , но при этом его растворимость в 70 раз выше растворимости кислорода и в 150 раз — азота. При повышенном давлении (5 МПа) он легко сжижается и затвердевает. Твёрдый оксид углерода(IV) — сухой лёд — возгоняется без плавления.

Второй оксид углерода(II) — угарный газ CO — также вещество молекулярного строения. Атомы в молекуле связаны очень прочной тройной ковалентной связью, связь полярная, молекула в целом тоже полярна (рис. 98, б). Газ бесцветен, плохо растворим в воде, ядовит.

Химические свойства оксида углерода(IV). Углекислый газ относится к кислотным оксидам, поэтому вступает в реакции с водой, щелочами и основными оксидами. С другой стороны, атомы углерода, имеющие степень окисления +4, могут участвовать в реакциях, которые протекают с понижением степени окисления: углекислый газ вступает в реакции с сильными восстановителями. Так, горящие магний или кальций продолжают гореть в атмосфере углекислого газа.

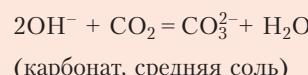
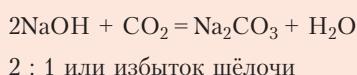
Реакции без изменения степени окисления

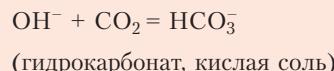
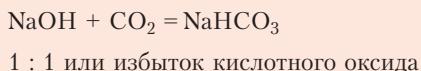
1. *Реакция с водой.* При пропускании углекислого газа через воду, в которую добавлен лакмус, окраска меняется с фиолетовой на красную — образуется угольная кислота:



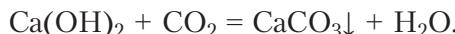
2. *Реакция с растворами щелочей* приводит к образованию солей.

Как и в случае с сернистым газом, состав продуктов зависит от мольного соотношения реагентов.





Реакция углекислого газа с известковой водой наглядно демонстрирует последовательность образования солей при пропускании газа через раствор щёлочи. Вначале образуется осадок средней соли (качественная реакция на CO_2 , Приложение 3):



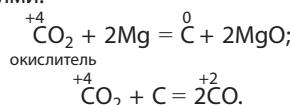
При дальнейшем пропускании углекислого газа осадок растворяется вследствие образования более растворимой кислой соли:



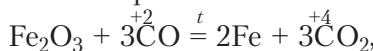
3. С основными оксидами углекислый газ образует соли:



Реакции с изменением степени окисления — это, как было отмечено выше, реакции углекислого газа с восстановителями:



Химические свойства оксида углерода(II). Оксид углерода(II), или угарный газ CO , относят к несолеобразующим оксидам. С другой стороны, атом углерода, имея степень окисления +2, может её как повышать, так и понижать. При *повышении* степени окисления он проявляет свойства восстановителя. Такие процессы протекают при выплавке металлов:



при сгорании в кислороде:



Реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ начинается при температуре выше 500°C , а в присутствии оксида марганца(IV) MnO_2 как катализатора протекает уже при комнатной температуре.

Понижение степени окисления происходит в реакциях с восстановителями, а оксид углерода(II) при этом проявляет свойства окислителя. Пример такого превращения вам известен из курса органической химии: взаимодействие угарного газа с водородом (восстановителем) — важнейший способ получения спирта метанола: $\overset{+2}{\text{CO}} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t, p, \text{кат.} -2} \overset{-2}{\text{CH}_3\text{OH}}$.

Как углекислый, так и угарный газы загрязняют атмосферу. Напомним, что оксид углерода(II) не случайно называется угарным газом. Этот оксид очень



ядовит. Образуясь при неполном сгорании топлива, он может привести к сильному отравлению или летальному исходу. Отсутствие запаха делает его ещё более опасным. Токсическое действие связано с тем, что молекулы угарного газа образуют прочное соединение с молекулами гемоглобина в крови. Таким образом они блокируют доступ кислорода, перекрывают клеточное дыхание.

Основной источник CO в атмосфере — выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, источник CO₂ — топливно-энергетический комплекс и металлургическая промышленность. Накопление углекислого газа способствует глобальному потеплению на Земле («парниковый эффект»). Вспомним, что CO₂ поглощается в процессе фотосинтеза. Поэтому вырубка лесов приводит к снижению поглощения углекислого газа зелёными растениями и негативно влияет на состояние атмосферы Земли.

Оксид кремния(IV)

Оксид кремния(IV) — вещество немолекулярного строения, в его кристаллах каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода (рис. 99). Он имеет довольно высокую твёрдость; широко распространён в природе (табл. 26, Приложение 2).

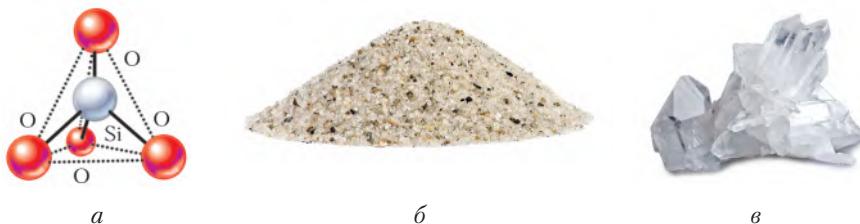
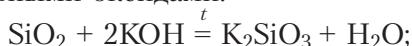


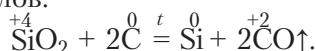
Рис. 99. Оксид кремния(IV): *а* — структурная единица, *б* — кварцевый песок, *в* — кристаллы кварца

Химические свойства. Оксид кремния(IV) как кислотный оксид реагирует со щелочами и основными оксидами:

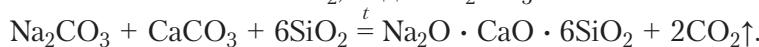


С водой оксид кремния(IV) не реагирует.

Имея высшую степень окисления, кремний в составе оксида может проявлять окислительные свойства. Так, процесс восстановления кремния(IV) углеродом используют для получения технического кремния в производстве полупроводниковых материалов:



Одно из значимых направлений *применения* оксида кремния(IV) — получение стекла спеканием песка SiO_2 , соды Na_2CO_3 и известняка CaCO_3 :



Углерод и кремний являются окислителями в реакциях с металлами, но восстановителями в реакциях с кислородом. Оксид углерода(IV) — кислотный оксид и окислитель. Оксид углерода(II) — несолеобразующий оксид и проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Оксид кремния(IV) применяют в производстве стекла.

Вопросы, задания, задачи

1. Назовите аллотропные модификации углерода и области их использования. Прокомментируйте с химической точки зрения следующий текст: «Разнообразие его свойств поражает: самый мягкий и сверхтвёрдый, эталон прозрачности и абсолютной черноты, теплоизолятор и один из лучших проводников тепла, диэлектрик, проводник и полупроводник».

2. Составьте формулу электронной конфигурации и электронно-графическую схему кремния в основном и в одном из возбуждённых состояний.

3. Запишите для элементов с атомными номерами 6, 14, 32, 50 формулы: а) высших оксидов; б) летучих водородных соединений.

4. Составьте уравнения реакций:

- а) углерода с кислородом, водородом, бериллием (указывая степени окисления);
- б) углекислого газа с водой, оксидом бария, гидроксидом калия;
- в) оксида кремния(IV) с гидроксидом калия, оксидами кальция и бария.

5. Почему в атмосфере кислорода оксид углерода(IV) не горит, а оксид углерода(II) сгорает? Рассчитайте объём кислорода (н. у.), необходимый для сжигания угарного газа (н. у.) объёмом 15 м³.

6. По термохимическому уравнению $2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \xrightarrow{t} 2\text{CO}_{2(r)} + 566 \text{ кДж}$ вычислите количество теплоты, выделившейся при сгорании угарного газа объёмом 1 м³ (н. у.).

7. Предложите физический и химический способы разделения смеси оксидов углерода так, чтобы каждый из них был получен отдельно.

8. В сосуд, заполненный раствором гидроксида натрия, простили смесь угарного и углекислого газов. Почему наблюдается уменьшение размера пузырьков газа по мере их движения в растворе? Какое вещество собирается в пробирке над водным раствором? Какие вещества присутствуют в растворе?



9. Составьте уравнения реакций согласно схеме:

- а) $\text{CH}_4 \xrightarrow{1} \text{CO} \xrightarrow{2} \text{CO}_2 \xrightarrow{3} \text{CO} \xrightarrow{4} \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{5} \text{CH}_3\text{ONa}$;
- б) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{1} \text{CO}_2 \xrightarrow{2} \text{KHSO}_3 \xrightarrow{3} \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{4} \text{CO}_2 \xrightarrow{5} \text{CaCO}_3$.

10. Углекислый газ объёмом 0,784 дм³ (н. у.) был полностью поглощён раствором, содержащим гидроксид натрия химическим количеством 0,04 моль. Определите массы полученных солей.



§ 42. Угольная и кремниевая кислоты, их соли

Угольная кислота и её соли

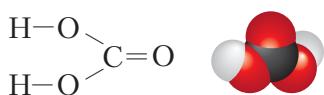


Рис. 100. Структурная формула и масштабная модель угольной кислоты

Угольная кислота H_2CO_3 является двухосновной и относится к слабым кислотам (рис. 100). В свободном состоянии в виде кристаллов она выделена при температуре ниже -30°C лишь во втором десятилетии XXI века.

В водном растворе угольная кислота диссоциирует ступенчато:

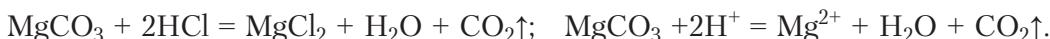


В обычных условиях она распадается на углекислый газ и воду:



Угольной кислоте соответствуют два ряда солей: карбонаты (средние) и гидрокарбонаты (кислые). Отметим два важнейших свойства солей угольной кислоты.

1. *Взаимодействие с кислотами.* Общим свойством карбонатов и гидрокарбонатов является «вспышка» при действии более сильных кислот как на твёрдую соль, так и на её раствор. Происходит выделение газа без цвета и запаха:



Взаимодействие солей с сильными кислотами используют как тест (качественную реакцию) на присутствие солей угольной кислоты — карбонатов и гидрокарбонатов (Приложение 3).

Кроме того, такие реакции могут использоваться для получения углекислого газа в лаборатории, например, из мрамора CaCO_3 :



2. *Термическое разложение.* Вторая особенность солей угольной кислоты — их невысокая термическая устойчивость (кроме карбонатов натрия и калия, рубидия и цезия). При нагревании они разлагаются:

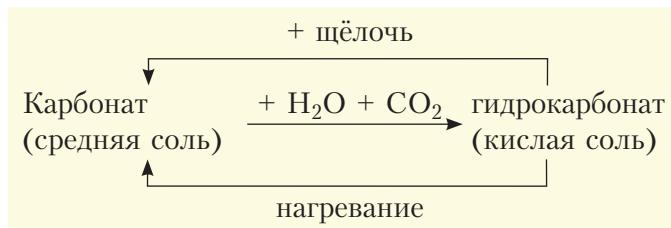


Взаимодействие карбонатов и гидрокарбонатов с соляной кислотой

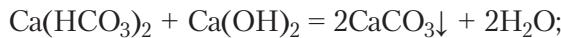
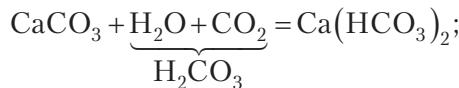


Анализируя высказанное и уравнения химических реакций предыдущего параграфа, можно сделать заключение, что карбонаты и гидрокарбо-

наты способны к *взаимопревращениям*, которые условно можно выразить схемой:



На примере карбоната кальция уравнения реакций, соответствующие данной схеме, выглядят так:



Карбонаты и гидрокарбонаты находят широкое применение в строительстве, быту, оптике, медицине, а также в производстве мыла, стекла, бумаги, являются наполнителями огнетушителей.

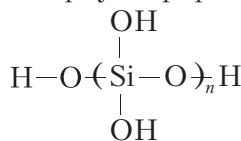


Кремниевая кислота и её соли

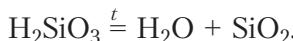
Кремниевая кислота H_2SiO_3 является двухосновной и более слабой, чем угольная кислота. Её получают взаимодействием силикатов (Na_2SiO_3 или K_2SiO_3) с более сильными кислотами, например H_2SO_4 , HCl :



Кремниевая кислота при этом выделяется в виде студенистого осадка, состав которого часто выражают формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В действительности кремниевая кислота имеет полимерную природу:



Уже при незначительном нагревании или длительном хранении кислота разлагается на оксид и воду:



Образующийся оксид SiO_2 имеет пористую структуру и большую площадь поверхности (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет ему адсорбировать молекулы различных веществ, в том числе и воду. Именно благодаря адсорбционным свойствам



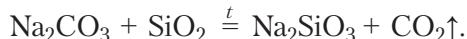
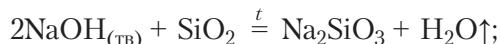
Рис. 101. Силикагель

оксид SiO_2 под названием «силикагель» используется как осушитель воздуха в упаковках с электроникой и обувью, а под названием «Белый уголь» — как адсорбент в медицине (рис. 101).

Соли кремниевой кислоты

Для кремниевой кислоты известны только средние соли — силикаты. Большинство из них плохо растворяются в воде. Растворимые соли силикат натрия и силикат калия называют

«растворимые стёкла» и используют как «канцелярский клей». Получить силикаты можно сплавлением оксида кремния(IV) как кислотного оксида со щелочами, оксидами металлов, а также с карбонатами:



Производство строительных материалов на основе силикатов и карбонатов

Природные силикаты и карбонаты служат основой для производства цемента, бетона, стекла.

Цемент получают спеканием известняка CaCO_3 и глины, одна из составных частей которой — каолинит, включающий оксиды SiO_2 и Al_2O_3 .

Бетон изготавливают из смеси песка, цемента и воды. Добавляя в такую смесь шлак, получают шлакобетон. Если свежеприготовленной смесью заливают металлический каркас, то при затвердевании получаются железобетонные конструкции. При использовании в качестве наполнителя газообразных веществ получают пенобетон.

Стекло применяют в строительной сфере (остекление окон, витражей, дверей, оранжерей), в оптической промышленности, медицине, машиностроении, приборостроении, современной архитектуре, электронике, быту. Как отмечено выше в параграфе, сырьём для производства стекла («варки стекла») являются карбонаты натрия и кальция, а также оксид кремния(IV), то

есть кристаллическая сода, мел или известняк и кварцевый песок (Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2). Как уже отмечалось в § 41, в состав стекла входят оксиды натрия, кальция и кремния в мольном соотношении 1 : 1 : 6.

Для придания стеклу особых свойств в исходную смесь вводят добавки. Так, для его окрашивания используют различные оксиды: CuO придаёт голубой цвет, FeO — зелёный, CoO — от голубого до сине-фиолетового. Глушители уменьшают прозрачность стекла, делают его матовым. Наклеивание полимерных плёнок увеличивает прочность. Армирование металлической проволокой придаёт декоративные свойства и препятствует образованию больших осколков при растрескивании. Следует отметить возможность многократной переработки стекла.

Кремниевая и угольная кислоты — нестойкие вещества, разлагающиеся с образованием оксида и воды: кремниевая — при незначительном нагревании или длительном хранении, а угольная — сразу при образовании.

Карбонаты и гидрокарбонаты способны к взаимопревращениям.

Важнейшими строительными материалами на основе природных силикатов и карбонатов являются цемент, бетон и стекло.

Вопросы, задания, задачи

1. Выпишите характеристики, относящиеся: а) к угольной кислоте; б) к кремниевой кислоте: 1) слабый электролит; 2) термически устойчива; 3) разлагается на оксид и воду; 4) образуется при растворении оксида в воде; 5) при разложении образует газообразный оксид; 6) продукт её распада — силикагель; 7) образует два ряда солей; 8) её соли при добавлении кислоты «вспыхивают»; 9) соли называют карбонатами и гидрокарбонатами; 10) образуется при добавлении соляной кислоты к силикату; 11) соли называют силикатами; 12) один из атомов имеет степень окисления +4.

2. Запишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций, которые иллюстрируют химические свойства а) угольной и б) кремниевой кислот, названные в задании 1.

3. Заполните таблицу «Строительные материалы» (цемент, бетон, железобетон, стекло):

| Строительный материал | Сырьё для производства |
|-----------------------|------------------------|
| | |

4. Заполните таблицу «Применение карбонатов и гидрокарбонатов»

| № | Химические формулы и названия | Области применения |
|---|-------------------------------|--------------------|
| | | |

5. Составьте уравнения возможных реакций:

- | | | |
|---|---|---|
| a) $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t}$ | д) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ | и) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ |
| б) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t}$ | е) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{t}$ | к) $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$ |
| в) $\text{KHCO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow$ | ж) $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t}$ | л) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ |
| г) $\text{NaHCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ | з) $\text{MgO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t}$ | м) $\text{KHCO}_3 \xrightarrow{t}$ |

6. Рассчитайте массу кальцинированной соды, известняка и кварцевого песка, необходимых для получения стекла массой 100 кг, допуская, что исходные вещества не содержат примесей.

7. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



8. При длительном хранении растворов щелочей в стеклянной посуде в растворах появляется муть. Поясните, какие реакции являются причиной этого явления.

9. Предложите способы получения не менее восьми сложных веществ, имея в распоряжении силикат калия и гидрокарбонат кальция. Запишите уравнения реакций и список полученных веществ.

10. Определите объём углекислого газа (н. у.), который выделяется из огнетушителя, содержащего серную кислоту и раствор объёмом 10 дм³ с массовой долей гидрокарбоната натрия 8 % (плотность раствора — 1,058 г/см³).

*Подготовьте сообщения: 1. Как образуются сталактиты и сталагмиты; 2. Производство стекла в Республике Беларусь.

Практическая работа 3. Решение экспериментальных задач по теме «Неметаллы»

Задание 1. Проведите реакцию между растворами: а) сульфата натрия и нитрата бария; б) хлорида натрия и нитрата серебра(I).

Опишите признаки реакций. Укажите анионы, входящие в состав полученных осадков.

Задание 2. Проведите реакции, доказывающие качественный состав: а) хлорида аммония; б) серной кислоты.

Задание 3. Определите с помощью качественных реакций выданные вам в пронумерованных пробирках растворы: а) фосфата калия и карбоната калия; б) силиката натрия и сульфата натрия.

Задание 4. Опытным путём определите, в какой из пробирок находится каждое из минеральных удобрений: а) кальциевая селитра, сульфат аммония; б) хлорид калия, поташ.

Рассчитайте и сравните питательную ценность выданных удобрений.

При составлении отчёта о работе уравнения реакций, протекающих в растворах, представьте в молекулярной и ионной формах.

ГЛАВА VII

МЕТАЛЛЫ

Изучая этот раздел, вы расширите свои знания о мире металлов, о способах получения металлов и сплавов, областях их применения, научитесь прогнозировать и объяснять физические и химические свойства металлов и их соединений, освоите методы определения ионов многих металлов в растворах, ознакомитесь с причинами коррозии железа и возможностями её предупреждения.

Важнейшие понятия темы: металлы, сплавы металлов, ряд активности металлов, коррозия, электролиз, основные оксиды, основания, амфотерные оксиды и гидроксиды, качественные реакции на катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

§ 43. Металлы. Общая характеристика

Металлы — это кристаллические простые вещества с металлической связью между плотно упакованными атомами.

В таблице периодической системы металлы расположены левее условной ступенчатой линии (см. рис. 61). К металлам относятся *s*-элементы (кроме Н и Не), часть *p*-элементов и все *d*- и *f*-элементы.

Особенности электронного строения атомов металлов

У атомов металлов число электронов на внешнем слое в основном составляет от 1 до 3. Исключением являются всего несколько металлов: Ge, Sn, Pb (4 электрона); Sb, Bi (5 электронов); Ро (6 электронов). В периоде у атомов металлов больше радиус, чем у неметаллов, так как малы силы кулоновского взаимодействия электронов с ядром.



Напомним, что по структуре кристаллов и электрофизическими свойствам германий и одна из аллотропных модификаций олова являются полупроводниками.

Электронные конфигурации внешней электронной оболочки атомов *s*-элементов 2-го и 3-го периодов, а также *p*-элемента 3-го периода Al приведены в главе 2, таблице 6 и в Приложении 1. Атомы элементов IA- и IIA-групп

2–7-го периодов имеют электронную конфигурацию ns^1 и ns^2 соответственно. Металлы — это и *p*-элементы IIIA–VIA-групп 3–7-го периодов (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Po); их электронные конфигурации ns^2np^1 , ns^2np^2 , ns^2np^3 , ns^2np^4 .

В периодической системе в каждом периоде, начиная с 4-го и заканчивая 7-м, имеется по 10 *d*-элементов, у атомов которых с ростом порядкового номера последовательно заполняются пять *d*-орбиталей.

Обратим внимание, что энергия *3d*-подуровня выше, чем *4s*-подуровня. Поэтому *d*-электроны могут принимать участие в образовании химических связей, то есть атомы *d*-элементов имеют большее число валентных электронов по сравнению с атомами *s*- и *p*-элементов, относящихся к металлам.

Знакомые вам примеры *d*-элементов — Fe (элемент VIIIIB-группы 4-го периода, формула электронной конфигурации $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$), а также Cu (элемент IB-группы 4-го периода, формула электронной конфигурации $1s^22s^22p^63s^23p^64s^13d^{10}$).

Начиная с 6-го периода в периодической системе появляются *f*-элементы, которые объединены в семейства по 14 элементов (за счёт сходных химических свойств) и носят особые названия лантаноидов и актиноидов.

При образовании металлической связи атомы металлов легко обобществляют свои валентные электроны. Электроны принадлежат не отдельным атомам, а являются общими для всех атомов и свободно перемещаются по всему кристаллу (см. гл. 3, рис. 26). Металлическая связь присуща металлам в жидком и твёрдом агрегатном состояниях.

Нахождение металлов в природе

На долю металлов приходится 25 % массы земной коры и 3–5 % массы тела человека. В земной коре самым распространённым металлом является алюминий (рис. 102).

Формы нахождения металлов в природе соотносятся с химической активностью их простых веществ. Наиболее активные металлы находятся в природе, как правило, в виде солей — хлоридов, сульфатов, карбонатов, фосфатов, силикатов (NaCl , KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,



Рис. 102. Распространённость металлов в земной коре

CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), алюмосиликатов. Металлы средней активности представлены в природе чаще всего оксидами и сульфидами (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnS , CuFeS_2 , PbS , Cr_2O_3). Металлы низкой активности (Cu, Ag, Au, Pt) встречаются в природе в свободном состоянии. Многие минералы имеют сложный состав и включают катионы двух-трёх разных металлов и анионы разных кислотных остатков неорганических кислот и гидроксильные группы (Приложение 2).

В крови человека обнаружено более 60 химических элементов-металлов. В организме человека присутствуют *макроэлементы* — калий, кальций, натрий, магний, а в меньших количествах *микроэлементы* — алюминий, железо, марганец, медь, цинк и другие.

Физические свойства металлов

Для металлов характерны высокие тепло- и электропроводность, пластичность (ковкость) и металлический блеск (§ 11, табл. 8). Отличительной чертой электропроводности металлов является её зависимость от температуры: с ростом температуры их электропроводность уменьшается. При этом она в 10^{14} раз и более превышает электропроводность диэлектриков. Наиболее высокой электро- и теплопроводностью обладают серебро, золото, медь и алюминий, самой низкой — ртуть и висмут (рис. 103).

Пластичность (ковкость) металлов выражается в их способности изменять форму при давлении, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы (рис. 104). Пластичность металлов объясняется тем, что плотно уложенные слои атомов металла могут скользить относительно друг друга, не разрушая объединяющие их химические связи (см. § 16, рис. 39). По пластичности металлы подразделяют на высокопластичные

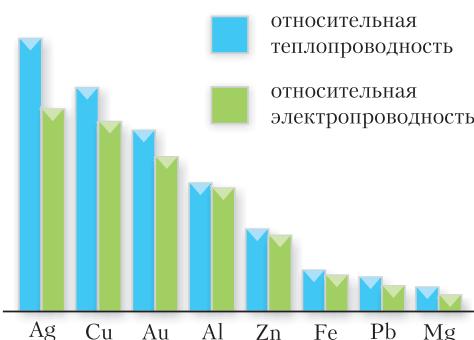


Рис. 103. Тепло- и электропроводность металлов



Рис. 104. Ковка металла как демонстрация его пластичности

(по убыванию) — Au, Ag, Pb, Cu, Fe, Ti, Sn, Al; пластичные — Mg, Zn, Mo, W; хрупкие — Cr, Mn, Sb.

По агрегатному состоянию при комнатной температуре все металлы, за исключением ртути, — *твёрдые* вещества с кристаллической структурой. Температуры плавления металлов лежат в диапазоне от -39°C (ртуть) до 3422°C (вольфрам) (рис. 105).

По плотности металлы делят на тяжёлые и лёгкие. Примерами лёгких металлов служат калий ($\rho = 0,9 \text{ г}/\text{см}^3$), алюминий ($\rho = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3$). К тяжёлым относятся металлы, расположенные в периодической системе за железом, например свинец, ртуть, золото. У тяжёлых металлов плотность больше $7,8 \text{ г}/\text{см}^3$. Так, плотность золота составляет $19,3 \text{ г}/\text{см}^3$.

Самые твёрдые металлы — вольфрам, хром, титан, молибден (рис. 106). Твёрдость хрома и вольфрама приближается к твёрдости корунда (Приложение 2). К мягким металлам относятся, например, натрий и калий. Их слитки можно разрезать ножом.

Полированная поверхность металлов обладает характерным металлическим блеском. Благодаря этому свойству тонкие слои серебра или алюминия на гладкой поверхности, например стекла, используют для изготовления зеркал.

Сплавы металлов, их состав, свойства, применение

В технике и в быту, как правило, используют не индивидуальные металлы, а их сплавы. Наиболее часто сплавы получают металлургическим путём, расплавляя механические смеси двух и более металлов или смеси металлов с неметаллами. Полученные расплавы выдерживают при определённой температуре для протекания взаимодействия компонентов, а затем кристаллизуют.

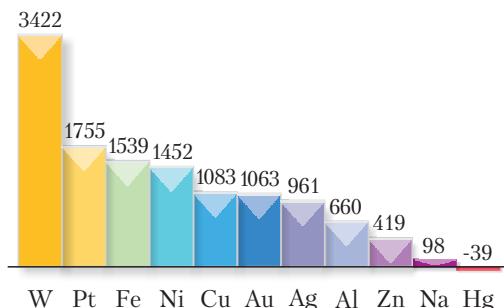


Рис. 105. Температуры плавления металлов

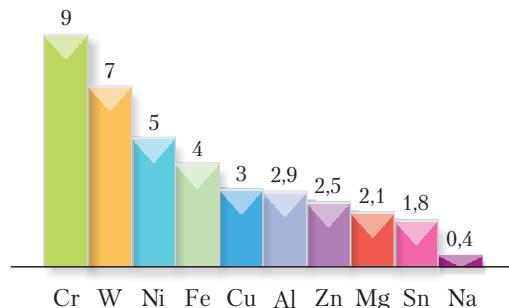


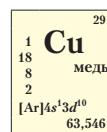
Рис. 106. Относительная твёрдость металлов по шкале Мооса

Под металлическими сплавами понимают материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом.

Свойства сплава зависят от природы и количественного соотношения компонентов, метода получения и обработки. Сопоставим такие свойства индивидуальных металлов и сплавов, как температура плавления, твёрдость и плотность.

Сплавы часто отличаются более *низкими температурами плавления* по сравнению с индивидуальными металлами. Например, чистый свинец плавится при температуре +327,5 °C, а чистое олово — при +232 °C. Сплав на основе олова, содержащий 36 % свинца, имеет температуру плавления +181 °C. Сплавы обычно *твёрже* чистого металла, их электрическая и теплопроводность меньше. Многие сплавы известны человеку с древних времён. Первые металлические предметы, которые удалось найти археологам, были сделаны из **бронзы** — сплава, который дал название целой эпохе развития человечества. *Плотность* сплавов обычно имеет значение промежуточное между плотностями индивидуальных компонентов сплава.

Бронзами называют сплавы меди с другими металлами, например оловом, железом, алюминием и др., кроме цинка и никеля. Наиболее распространены оловянные бронзы — сплавы Cu—Sn, в которых содержание олова достигает нескольких процентов, а иногда и выше. Сплав меди с цинком с разным содержанием цинка, иногда даже до 50 %, называют *латунью*. Благодаря устойчивости к механическому истиранию и высокой коррозионной стойкости бронзу и латунь применяют для изготовления деталей машин и приборов, различной фурнитуры, труб. Бронзу используют для литья скульптур и памятников. Нам всем знакомы бронзовые люстры и статуэтки, латунные краны, сувениры, дверные ручки (рис. 107).



Бронза



Латунь



Сталь



Сплав алюминия

Рис. 107. Изделия из сплавов металлов

На данном этапе развития цивилизации наиболее широко применяемый металл — железо, но его не используют в чистом виде. Твёрдость чистого железа невелика. Кроме того, оно быстро окисляется на воздухе, особенно во влажной атмосфере, от чего изделия из него приходят в негодность. Поэтому используют сплавы железа, содержащие углерод и примеси других металлов. При содержании углерода более 2 % по массе — это *чугуны*, менее 2 % — *стали*.

Благодаря хорошим литейным качествам, прочности, малому коэффициенту трения и многим другим полезным качествам чугун используют для изготовления деталей арматуры, оснований станков, подшипников, котлов и многих других изделий машино-, тракторо- и станкостроения. Сталь в сравнении с чугуном более пластична, прочнее, твёрже, легче обрабатывается механически. Некоторые её сорта, содержащие примеси Cr, Ni, Mo, Ti, более коррозионностойкие. Сплавы железа с никелем, хромом и другими металлами (до нескольких процентов), содержащие менее 2 % углерода, незаменимы при изготовлении строительных конструкций, деталей машин, рельсов, режущего инструмента, арматуры (рис. 107).

Дюралюминий — сплав алюминия (94 %) с медью, магнием и марганцем — основной конструкционный материал в авиации, космонавтике, производстве скоростных поездов, автомобилей и других областях промышленности, для которых принципиальную роль играет минимальная масса конструкции. Этот сплав отличается не только лёгкостью, но и прочностью (см. рис. 107).



Сплав вольфрама с кобальтом и углеродом (победит) по твёрдости близок к алмазу. Из него изготавливают сверхпрочные инструменты для металлообработки и бурения горных пород, свёрл по бетону.

Чистое золото — мягкий металл, поэтому в ювелирных изделиях используют его более твёрдые сплавы, например, с медью, никелем. Добавление в золото других металлов изменяет не только его механические свойства, но и цвет. Например, при содержании палладия более 10 % золото окрашивается в белый цвет с лёгким телесным оттенком.

Металлы — это кристаллические вещества с металлической связью между плотно упакованными атомами.

Для металлов характерны высокие тепло- и электропроводность, высокая пластичность (ковкость) и металлический блеск.

Металлические сплавы — это материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом.

Вопросы, задания, задачи

- Перечислите и объясните: а) общие физические свойства металлов; б) важнейшие физические отличия сплавов от индивидуальных металлов.
- Приведите электронные конфигурации атомов, сравните радиусы атомов: а) натрия и лития; б) магния и аргона.
- Объясните, почему при сильном морозе за металлическую дверную ручку, в отличие от деревянной, голой рукой браться не рекомендуется.
- Определите степени окисления атомов металлов в соединениях: MgS, NaNO₃, FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, CrO₃.
- Расположите символы металлов в порядке возрастания радиуса их атомов: Mg, Na, Li, Fr, Ba.
- Используя данные рисунков 103 и 106, объясните, какие металлы можно применять: а) для резки алюминия, магния, олова, натрия; б) в качестве электропроводки или для изготовления электрических контактов.
- Исключите лишнее и обоснуйте свой выбор:
 - $1s^2 2s^2 2p^5$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; г) $1s^2 2s^2 2p^6$.
- Монета массой 3,9 г имеет объём 0,5 см³. Из какого металла (сплава) она изготовлена? Для ответа используйте данные таблицы.

| Металлы(сплавы) | Плотность, г/см ³ | Металлы (сплавы) | Плотность, г/см ³ |
|-----------------|------------------------------|------------------|------------------------------|
| Алюминий | 2,7 | Медь | 8,96 |
| Сталь | 7,6–7,9 | Серебро | 10,5 |
| Бронза | 8,7–9,0 | Золото | 19,3 |
| Никель | 8,9 | Платина | 21,5 |

9. Магний — один из важнейших биогенных элементов. Его содержание в организме человека составляет около 0,05 %. Определите массу магния и число его атомов в организме человека массой 60 кг.

10. Определите металл, массовая доля которого в его оксиде состава Me_2O_3 равна 68,42 %.



§ 44. Общие химические свойства металлов

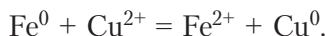
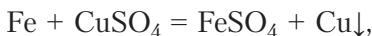
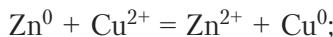
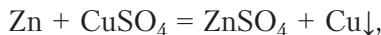
По химическим свойствам металлы являются восстановителями, так как легко отдают свои электроны атомам неметаллов, превращаясь в положительно заряженные ионы — *катионы*.

Способность атомов металлов отдавать, а их катионов — присоединять электроны может служить мерой их химической активности. Так, алюминий на воздухе очень быстро покрывается оксидной плёнкой, а с золотом заметных изменений не происходит. Цинк активно взаимодействует с соляной

кислотой, а серебро — нет. Поэтому алюминий и цинк можно отнести к активным металлам, а золото и серебро — к неактивным.

Ряд активности металлов

Химическую активность разных металлов легко сопоставить, анализируя их поведение в водных растворах солей и кислот. Например, если в раствор сульфата меди(II) опустить цинковую пластинку или железный гвоздь, то практически сразу же на их поверхности появляется красноватый налёт меди. Это свидетельствует о том, что цинк и железо вытесняют медь из раствора. Эти процессы можно представить следующими уравнениями:



В этих реакциях цинк и железо отдают свои электроны ионам меди, то есть они окисляются. Ионы меди принимают электроны, поэтому медь восстанавливается.

Если поступить наоборот и в раствор сульфата цинка поместить медную пластинку, то на ней не произойдёт осаждения цинка. В чём тут причина?

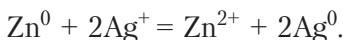
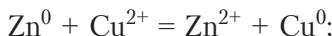
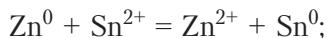
Экспериментальным путём, изучая способность одних металлов вытеснять другие из водных растворов их солей, русский учёный Н. Н. Бекетов расположил металлы в ряд. В нём металлы, находящиеся левее, способны восстанавливать последующие из растворов их солей. Поскольку эта способность металлов связана с их восстановительной активностью, то этот ряд получил название ряда активности металлов.

Ряд активности металлов

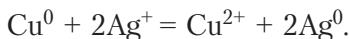
Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pd Pt Au

Чем левее в этом ряду расположен металл, тем большими восстановительными свойствами в водном растворе он обладает, то есть легче отдаёт свои электроны окислителю и переходит в виде катиона в раствор; тем труднее катион этого металла восстанавливается. Цинк и железо легче отдают свои электроны, чем медь, и поэтому восстанавливают Cu²⁺ из раствора.

По положению цинка в ряду активности можно прогнозировать, что этот металл способен восстановить из раствора ионы олова, меди и серебра:



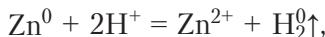
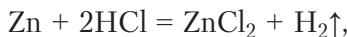
В то же время медь будет восстанавливать только ионы серебра, но не восстановит ионы олова:



Это означает, что цинк обладает большей восстановительной способностью. Он легче отдаёт электроны, чем олово, медь и серебро. Поэтому цинк считается более активным металлом, чем эти металлы. В свою очередь, медь — более активный металл, чем серебро.

Ряд активности металлов позволяет не только прогнозировать поведение металлов в реакциях с растворами солей, но и сравнивать их отношение к воде, растворам кислот, а также к неметаллам и ряду других веществ.

Так, слева от водорода расположены металлы, которые вытесняют водород из воды и кислот (то есть восстанавливают ионы водорода H^+). Металлы, расположенные справа от водорода, такой восстановительной активности в реакциях с растворами кислот не проявляют. Например, цинк реагирует с соляной кислотой, вытесняя водород:



а серебро водород не вытесняет.

Взаимодействие металлов с простыми и сложными веществами

К общим химическим свойствам металлов относят их реакции с неметаллами, водой, кислотами, солями. Для некоторых металлов также характерны реакции с растворами щелочей. Часть металлов вступает в реакции с органическими веществами. Многие перечисленные взаимодействия вам известны из предыдущих глав пособия. Кроме того, вы изучали химические свойства металлов в 9-м классе. Поэтому на данном этапе обучения мы систематизируем известные вам свойства, составив таблицу 31.

Таблица 31. Общие химические свойства металлов

| Реагенты и уравнения реакций | Особенности взаимодействия с металлами |
|--|--|
| Неметаллы $2\overset{0}{\text{Cu}} + \overset{0}{\text{O}_2} \xrightarrow{t} 2\overset{+2-2}{\text{CuO}}$ $2\overset{0}{\text{K}} + \overset{0}{\text{H}_2} \xrightarrow{t} 2\overset{+1-1}{\text{KH}}$ $6\overset{0}{\text{Li}} + \overset{0}{\text{N}_2} \xrightarrow{} 2\overset{+1-3}{\text{Li}_3\text{N}}$ $2\overset{0}{\text{Fe}} + 3\overset{0}{\text{Cl}_2} \xrightarrow{t} 2\overset{+3-1}{\text{FeCl}_3}$ | Образуют бинарные соединения: оксиды, гидриды, нитриды, галогениды. Реакции протекают как при обычных условиях, так и при нагревании |
| Вода a) $\text{2K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ б) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{ZnO} + \text{H}_2\uparrow$ в) $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$ | Щелочные и щёлочноземельные (Ca, Sr, Ba, Ra) металлы образуют водород и щёлочь при обычных условиях. Металлы средней активности, реагируя с парами воды, образуют оксиды. Образуют нерастворимые основания: магний реагирует с кипящей водой; алюминий реагирует с водой, если с поверхности удалена плёнка оксида, например алюминий амальгамирован |
| Кислоты $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{расш}) = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ | Щелочные металлы реагируют с кислотами-окислителями $\text{HNO}_3(\text{конц})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$ со взрывом. Pb пассивируется в разбавленных HCl , H_2SO_4 . Напомним, что при взаимодействии металлов с кислотами-окислителями $\text{HNO}_3(\text{конц})$ и $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$ водород не выделяется, а образуются продукты восстановления азота и серы |
| Соли $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}\downarrow$ $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag}\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | В водных растворах металлы <i>s</i> -элементов, обладая сильными восстановительными свойствами, вытесняют из воды водород, а не ионы менее активных металлов солей. Остальные металлы реагируют в соответствии с положением в ряду активности |
| Растворы щелочей $\begin{aligned} \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}(\text{р-р}) = \\ = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow \end{aligned}$ | В такие реакции вступают цинк, алюминий, бериллий |



Активные металлы (Na, K) вступают в реакции с карбоновыми кислотами, спиртами, фенолами.



Положение металла в ряду активности металлов позволяет прогнозировать его поведение в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах.

Атомы металлов во всех химических превращениях являются восстановителями.

Вопросы, задания, задачи

- Назовите характерные для металлов физические свойства.
- Перечислите *p*-элементы, которые относятся к элементам-металлам.
- Расставьте коэффициенты в уравнении реакции методом электронного баланса:
 $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
- Составьте уравнения возможных химических реакций с учётом, что медь окисляется до степени окисления +2:

| | |
|--|--|
| a) $\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow;$ | b) $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow;$ |
| в) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) \rightarrow;$ | г) $\text{Ni} + \text{NaCl} \rightarrow;$ |
| д) $\text{Zn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow;$ | е) $\text{Au} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow.$ |
- Составьте уравнения реакций взаимодействия цинка с неметаллами (O_2 , P), кислотами (разбавленными HCl , H_2SO_4), с растворами щелочей (NaOH , KOH), с солями (AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).
- Цинк массой 1,3 г растворили в концентрированном растворе гидроксида натрия. Рассчитайте объём выделившегося газа.
- Составьте уравнения реакций, которые могут протекать на поверхности активного металла, например лития, на воздухе.
- Укажите, как изменится масса цинковой пластинки (увеличится, уменьшится, не изменится) при погружении её на небольшое время в раствор: 1) серной кислоты; 2) гидроксида натрия; 3) сульфата магния; 4) сульфата меди(II); 5) нитрата серебра(I).
- Определите объём водорода, который выделится при взаимодействии 260 г цинка с раствором серной кислоты объёмом 250 см³. Массовая доля H_2SO_4 равна 15 %, плотность — 1,1 г/см³.
- Железную пластинку массой 90 г погрузили в раствор медного купороса. Через некоторое время её вынули, промыли, высушили и взвесили. Масса стала равна 92,4 г. Определите массу прореагировавшего железа и массу меди, осевшей на пластинке.

Лабораторный опыт 7. Взаимодействие металлов с растворами кислот

Реактивы: магний, цинк, железо, медь, раствор серной кислоты.

В четыре пробирки поместите металлы — магний, цинк, железо, медь — и добавьте к ним раствор серной кислоты (по 1 см³).

Отметьте интенсивность выделения газа.

Сделайте вывод о химической активности металлов по отношению к кислотам.



§ 45. Общие способы получения металлов

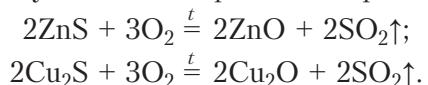
Значительная химическая активность металлов является причиной того, что в земной коре они существуют, как было отмечено ранее, преимущественно в виде соединений — минералов.

Горные породы (скопления минералов), из которых технологически возможно и экономически выгодно извлекать валовым способом металл, называют *рудой*. Руда практически никогда не содержит соединения металла в чистом виде, в ней всегда присутствуют примеси других минералов, которые называют пустой породой. Поэтому проблемой является не только разработка технологии извлечения металлов из минералов, но и поиск способов очистки минералов от пустой породы. Современные технологии делают экономически выгодным извлекать железо из руд, в которых его содержание составляет 30–55 %; цинк — 2–6 %; олово — 0,2–2 %; золото — 0,00002–0,0002 %.

Область науки и техники, отрасль промышленности, связанную с извлечением металлов из руд и получением их в виде, пригодном для использования, называют *металлургией*.

Металлургические процессы принято подразделять на три этапа.

Первый этап — предварительная обработка руды. На этом этапе производят обогащение руды — отделение всех ценных минералов от пустой породы. Если рудой являются сульфиды металла (CuFeS_2 , PbS , ZnS и др.), то такую руду предварительно обжигают в присутствии кислорода для перевода металлов в оксиды:



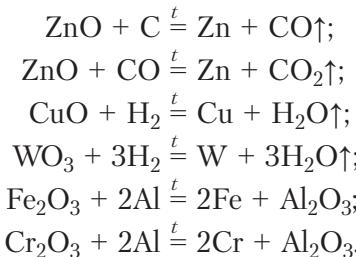
Второй этап — восстановление металлов из их соединений: оксидов или солей. Методы восстановления можно разделить на три большие группы: пирометаллургические, электрохимические и гидрометаллургические.

На третьем этапе проводят очистку металлов — рафинирование.

Метод получения металла из его руды выбирают с учётом свойств соединений металла и его химической активности.

Пирометаллургические методы

Пирометаллургические методы получения металлов основаны на восстановлении металлов из их руд при высокой температуре различными веществами с восстановительными свойствами. Наиболее распространённые восстановители — уголь, оксид углерода(II), водород, алюминий. В качестве примеров приведём используемые для получения металлов как в промышленности, так и в лаборатории реакции восстановления цинка углём и оксидом углерода(II), меди и вольфрама — водородом, железа и хрома — алюминием:



Рассмотрим более подробно *процесс получения железа* в составе его сплавов — чугуна и стали.

Основной источник железа — это руды, содержащие такие минералы, как магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3). Полезными примесями, улучшающими качество выплавляемого из руды железа, являются соединения Mn, Ni, Co, Cr, В, V. Их называют легирующими добавками. Соединения As, P, S, Pb, Zn — вредные примеси, ухудшающие свойства железа.

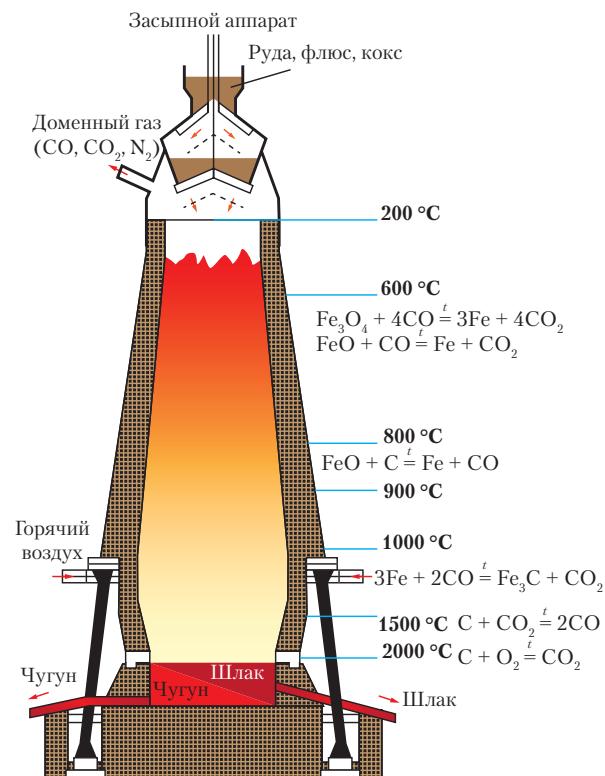
В настоящее время в производстве стали используют два основных способа.

Согласно первому традиционному способу получение стали проводят в две стадии. На первой из них получают чугун, который на второй стадии перерабатывают в сталь.



Для получения чугуна железо восстанавливают углеродом и угарным газом, который образуется при неполном сгорании угля. В доменную печь загружают смесь железной руды, специально обработанного угля, называемого коксом, и добавляют для понижения температуры плавления известняк. Такую смесь, называемую шихтой, вводят в доменную печь сверху, откуда она перемещается вниз в зону более высокотемпературного нагревания, где температура поднимается до 1600 °C и смесь расплывается.

Вдуваемый снизу в доменную печь воздух обеспечивает горение углерода с выделением большого



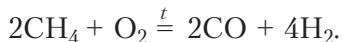
количества теплоты и образованием угарного газа, который восстанавливает железо из его оксидов. Восстановленное железо уже при температуре около 1000 °С науглероживается, и образуется сплав, называемый чугуном. В нём, помимо железа, содержатся графит и цементит — карбид железа Fe_3C с суммарным содержанием углерода приблизительно от 2 до 6 %.

Расплав чугуна периодически отбирают, изолируя его от шлака. Химические процессы, протекающие в разных зонах доменной печи, представлены на рисунке.

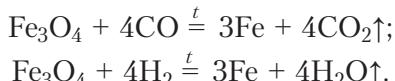
При *переработке чугуна в сталь* на второй стадии процесса избыточный углерод, а нередко и другие примеси, например кремния, фосфора, серы, окисляют при высокой температуре кислородом воздуха. Для этого используют разные установки — мартеновские печи, конвертеры, электропечи. Образующиеся оксиды неметаллов всплывают в виде шлака или испаряются. Наряду с окислением примесей происходит также частичное окисление железа с образованием оксида железа(II), который растворяется в расплавах чугуна и стали. Оксид железа(II) восстанавливают, добавляя в расплав кремний, марганец или алюминий в качестве восстановителей. Образующийся шлак из оксидов отделяют от расплава железа.

Второй способ производства стали одностадийный, его называют прямым. В нём стадия получения чугуна отсутствует, меньше выброс углекислого газа в атмосферу. Являясь более экономичным, он постепенно вытесняет первый способ. Для получения стали железную руду измельчают, а затем обжигают с относительно небольшим количеством кокса во вращающихся печах. Полученные железорудные окатыши, содержащие оксиды железа, подвергают действию газообразного восстановителя в специальных реакторах.

В качестве восстановителя используют смесь метана, оксида углерода(II) и водорода. Водород и оксид углерода(II) образуются из метана при его окислении кислородом в присутствии катализатора в специальных аппаратах по реакции:



Образование металлического железа можно представить уравнениями реакций:



Полученное при восстановлении губчатое железо (окатыши) подвергают переплавлению в электродуговых печах. При этом, вводя необходимые добавки, железо легируют для получения того или иного сорта высококачественных сталей — коррозионностойких, инструментальных, конструкционных, электротехнических, жаропрочных и др.

Электрохимические методы

Электрохимический метод получения металлов (электрометаллургия) предполагает выделение металлов из руд электролизом. **Электролиз** — это окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием постоянного электрического тока, проходящего через раствор или расплав электролита. Его отличие от обычных окислительно-восстановительных реакций заключается в том, что процессы окисления и восстановления разделены в пространстве и протекают на электродах, помещённых в раствор или расплав электролита.

Процесс получения металлов электролизом проводят в аппаратах, называемых **электролизёрами**. В них имеется источник электрического питания, подсоединеный к электродам, которые погружены в ванну с токопроводящим водным раствором или расплавом соли металла.

Выбор условий проведения электролиза и состава электролита определяется положением металла в ряду активности. **Электролизом водного раствора** можно выделить только те металлы, которые находятся в ряду активности правее алюминия (например, Zn, Ni, Sn, Cr, Pb, Co, Cu, Ag, Au, Pd и др.). Алюминий, магний, щелочные и щёлочноземельные металлы, титан извлекают **электролизом расплавов** их оксидов или хлоридов.

Рассмотрим процесс электролиза на примере получения магния из его хлорида (рис. 108).

Ванну электролизёра (1) заполняют расплавленным $MgCl_2$. Для снижения его температуры плавления и повышения электропроводности расплава в него вводят $NaCl$, $CaCl_2$, KCl и небольшие количества NaF и CaF_2 . Температуру поддерживают в пределах 720 °С. В этих условиях хлорид магния и другие соли диссоциируют на ионы:



На катоде — электроде, подключённом к отрицательному полюсу источника постоянного тока (2), протекают процессы восстановления — передача электронов от катода катионам магния:

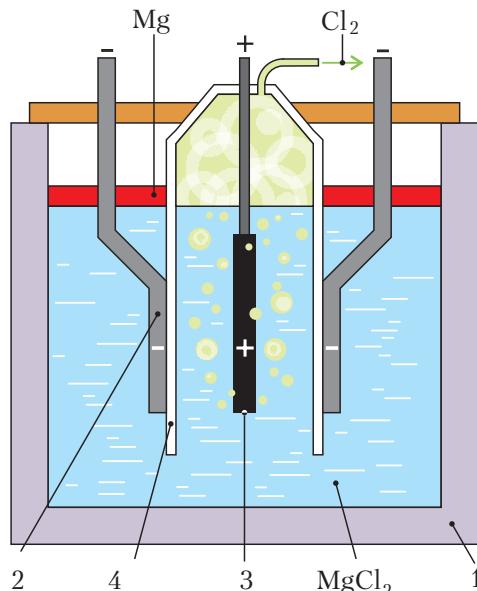
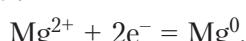
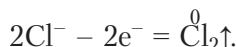


Рис. 108. Схема электролизёра для получения магния

Другие металлы при заданных условиях электролиза не восстанавливаются, потому что концентрация их ионов мала.

Выделяющийся на катоде металлический магний всплывает в катодном пространстве на поверхность электролита, поскольку плотность магния меньше плотности электролита-расплава. Магний периодически удаляют с помощью вакуумного ковша.

На аноде — электроде, подключённом к положительному полюсу источника постоянного тока (3), протекают процессы окисления — электроны переходят от анионов к электроду:



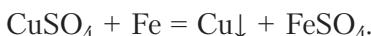
Катодное и анодное пространство электролита разделено перегородкой (4), чтобы выделяющийся хлор не окислял магний и удалялся из электролизёра.

Гидрометаллургические методы

Гидрометаллургия — это выделение металлов из руд, концентратов и отходов производства с помощью водных растворов определённых веществ (химических реагентов).

Вначале металлы переводят в растворимые соединения. Затем их восстанавливают, используя либо химические реакции с сильными восстановителями, либо процессы вытеснения металлов из растворов их солей более активными металлами, либо электрохимическое восстановление из растворов.

Например, гидрометаллургическим методом извлекают медь из растворов её солей с помощью железа:



Серебро и золото восстанавливают из растворов солей этих металлов цинком. Покрытия из никеля и цинка получают электролизом растворов их солей.



Металлургия — область науки и отрасль промышленности, связанная с извлечением металлов из руд и получением их в виде, пригодном для использования.

Металлы получают восстановлением из их соединений:

- методом пирометаллургии, используя в качестве восстановителей уголь, водород, оксид углерода(II), более активный металл (например, алюминий) при высокой температуре;

- электрохимическим методом из растворов или из расплавов солей металлов, используя для восстановления электрический ток;
- гидрометаллургическим методом восстановления металлов из растворов их солей более активными металлами.

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием постоянного электрического тока, проходящего через раствор или расплав электролита.

Вопросы, задания, задачи

1. Используя данные о температурах плавления металлов и сплавов (§ 43), предложите, почему первыми металлами, добытыми человеком, были золото, серебро, медь и только потом железо.

2. Составьте уравнения реакций обжига сульфидных руд, содержащих минералы CuS , Cu_2S , ZnS , FeS_2 .

3. Составьте уравнения реакций восстановления оксидов металлов Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO , PbO , ZnO оксидом углерода(II).

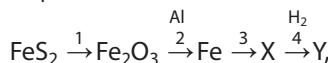
4. Составьте уравнения реакций выделения металлов алюмотермическим способом (восстановление алюминием) из их оксидов: MnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 .

5. Рассчитайте и сравните массовую долю меди в минералах халькопирит CuFeS_2 и малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

6. Приведите уравнения реакций, протекающих на электродах в процессе получения натрия электролизом расплава его хлорида.

7. В деталях мобильного телефона содержится около 0,050 г золота. Сколько нужно переработать телефонов, чтобы извлечь 1 кг золота? Выход продукта при переработке составляет 98 %.

8. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



где X — сложное вещество, Y — простое вещество.

9. На территории нынешней Республики Беларусь в старицу железо получали из болотной, озёрной и дерновой руды. Эта руда представляет собой бурый железняк, состоящий из гематита (Fe_2O_3) и лимонита (упрощённая формула FeOOH). Предложите способ, который мог быть использован в то время для получения железа.

10. Вычислите массу чугуна с массовой долей железа 94 %, который можно получить из 10 тонн магнитного железняка с массовой долей Fe_3O_4 24 %.



Микросхема



§ 46. Щелочные металлы

Щелочными названы металлы, которые образуют щёлочи — растворимые в воде основания. К ним относятся элементы IA-группы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr.

Общие сведения о щелочных металлах

Щелочные металлы как химические элементы объединяет одинаковое строение валентного электронного слоя атомов, электронная конфигурация которого в основном состоянии выражается формулой ns^1 (табл. 32). Щелочные металлы обладают низкой электроотрицательностью. Валентный электрон слабо связан с атомом из-за малой величины взаимодействующих зарядов и большого размера атома. Это определяет высокую химическую активность щелочных металлов и её усиление по группе сверху вниз в связи с увеличением радиуса атомов и ослаблением взаимодействия валентных электронов с ядром. При отдаче валентных электронов атомы проявляют степень окисления +1 и образуют, как правило, соединения с ионным типом химической связи.

В таблице 32 суммированы сведения о строении и свойствах атомов щелочных металлов, а также сопоставлены физические свойства простых веществ. Приведённые данные показывают, что щелочные металлы имеют небольшую плотность и низкие температуры плавления. Щелочные металлы представляют собой кристаллические вещества с хорошей электро- и теплопроводностью.

В земной коре самыми распространёнными из щелочных металлов являются натрий и калий (по 2,4 %). Остальные s-элементы IA-группы относятся к редким элементам.

Таблица 32. Характеристики атомов и простых веществ щелочных металлов

| Элемент | Li | Na | K | Rb | Cs |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Электронная конфигурация | [He]2s ¹ | [Ne]3s ¹ | [Ar]4s ¹ | [Kr]5s ¹ | [Xe]6s ¹ |
| Радиус, нм | 0,159 | 0,171 | 0,216 | 0,229 | 0,252 |
| Электроотрицательность | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |
| Плотность, г/см ³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,87 |
| Температура плавления, °С | 180,5 | 97,8 | 63,6 | 38,8 | 28,5 |

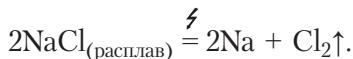
| |
|---|
| Li литий $1s^2 2s^1$ 6,941 |
| Na натрий $[Ne] 3s^1$ 22,989768 |
| K калий $[Ar] 4s^1$ 39,0983 |

Вследствие высокой химической активности щелочные металлы находятся не в свободном состоянии, а в виде соединений. Большая часть атомов натрия и калия входит в состав различных силикатов, в том числе и алюмосиликата — полевого шпата. В промышленных масштабах добывают *галит*, каменную соль (NaCl), *сильвин* (KCl), *сильвинит* (смесь KCl и NaCl). Республика Беларусь обладает большими запасами этих солей. К природным соединениям относятся также *селитры* — NaNO_3 , KNO_3 и *мирабилит* — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Распознать наличие в веществе ионов щелочного металла можно по характерному окрашиванию пламени горелки при внесении в него образца вещества на железной (платиновой, никромовой) проволоке (рис. 109, Приложение 3).

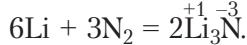
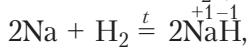
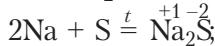
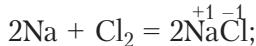
Этот эффект положен в основу спектроскопических методов качественного и количественного определения щелочных металлов.

Получают щелочные металлы электролизом расплавов их солей, например:



Химические свойства щелочных металлов

Щелочные металлы взаимодействует со многими простыми веществами — неметаллами. Так, с галогенами щелочные металлы реагируют без нагревания, с серой, водородом и азотом — при нагревании, за исключением лития, взаимодействующего с азотом при комнатной температуре:



Обратите внимание, что гидриды являются сильными восстановителями. Они восстанавливают водород из воды: $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$.

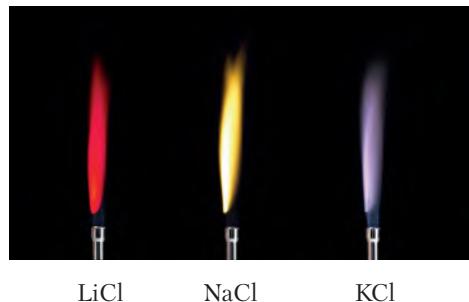
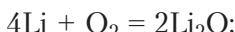


Рис. 109. Окраска пламени в присутствии соединений щелочных металлов

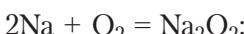
На воздухе на поверхности щелочных металлов образуется ряд соединений. Литий наименее активен. Калий может загореться самопроизвольно. Поэтому щелочные металлы хранят в хорошо закупоренных банках под слоем керосина или в запаянных ампулах.

При сгорании на воздухе щелочные металлы образуют соединения, в которых содержание кислорода увеличивается от Li к Cs:

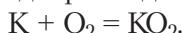
- литий образует оксид:



- натрий — пероксид Na_2O_2 :



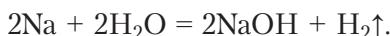
- калий, рубидий, цезий — надпероксиды KO_2 , RbO_2 , CsO_2 :



Оксид натрия Na_2O можно получить лишь косвенным путём, нагревая пероксид натрия с металлическим натрием:



Щелочные металлы начинают ряд активности и способны восстанавливать водород из воды с образованием щёлочи:



Эта реакция сопровождается сильным экзотермическим эффектом, и выделяющийся водород может воспламениться. Для наиболее активных щелочных металлов такой процесс сопровождается взрывом, поэтому щелочные металлы тщательно оберегают от воды. Ещё более энергично эти металлы взаимодействуют с кислотами.



Щелочные металлы реагируют также с фенолами и спиртами:



Соединения щелочных металлов

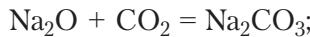
Соединения щелочных металлов, как правило, кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества, не имеющие окраски.

Оксиды металлов IA-группы взаимодействуют с водой, кислотными и амфотерными оксидами, кислотами, что характерно для типичных основных оксидов.

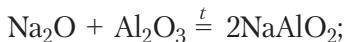
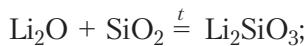
Оксиды щелочных металлов растворяются в воде с образованием гидроксидов:



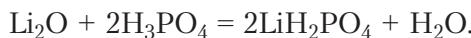
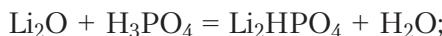
взаимодействуют с газообразными кислотными оксидами:



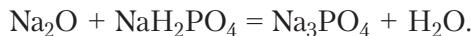
с твёрдыми кислотными оксидами при нагревании, а иногда даже при плавлении смеси компонентов:



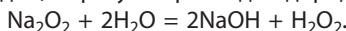
с кислотами, образуя средние или кислые соли в зависимости от основности кислоты и соотношения компонентов, например:



Оксиды щелочных металлов могут взаимодействовать с кислыми солями:



Na_2O_2 взаимодействует с водой, образуя пероксид водорода:



Пероксид водорода может разлагаться с образованием атомарного кислорода: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}\uparrow$. Поэтому Na_2O_2 применяют для отбеливания соломы, шёлка, шерсти и других материалов. Эффект отбеливания обусловлен воздействием атомарного кислорода.

Пероксид натрия используют в противогазах, при подводных работах. Его применение в этих случаях основано на реакции взаимодействия с диоксидом углерода: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2\uparrow$. Выдыхаемый лёгкими углекислый газ поглощается с одновременным выделением газообразного кислорода. Последний снова может служить для дыхания.

Гидроксиды щелочных металлов — кристаллические вещества, плавящиеся без разложения. Все гидроксиды сильно поглощают влагу из воздуха и могут использоваться как осушители. Они хорошо растворимы в воде и диссоциируют в ней полностью:



Типичные химические свойства щелочей вы систематизировали при изучении материала § 27, таблицы 18, рассматривая их в свете теории электролитической диссоциации. Напомним, что щёлочи вступают в реакции с кислотами, солями, кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами. NaOH и KOH в промышленности получают электролизом водных растворов хлоридов:



Соли щелочных металлов за небольшим исключением хорошо растворимы в воде и являются сильными электролитами.

Соли щелочных металлов реагируют с кислотами, солями других металлов только в случае выделения продукта в осадок, образования малодиссоциирующего или газообразного вещества. Примеры реакций приведены ранее в таблицах 17, 19. Вам уже известно, что соли галогеноводородных кислот реагируют в растворах с галогенами (§ 30).

Биологическая роль и применение соединений щелочных металлов

Ионы натрия и калия играют важную роль в жизнедеятельности организма человека и животных. В организме взрослого человека содержание натрия составляет около 150 г, а калия — около 250 г. Ионы натрия влияют на электролитный баланс клеток организма, участвуют в транспорте через мембранные клеток аминокислот, сахаров, неорганических и органических анионов, в образовании желудочного сока. Ионы калия определяют возбудимость и проводимость сердечной мышцы, участвуют в процессах передачи нервных импульсов. Литий способен регулировать активность ферментов.

Ионы калия необходимы для жизни растений. Они находятся в основном в клеточном соке, помогают синтезу белков и сахаров, накоплению углеводов, нормализуют процесс фотосинтеза, способствуют повышению механической прочности тканей, устойчивости к некоторым заболеваниям.

Соединения щелочных металлов нашли применение в разнообразных отраслях промышленности. К примеру, силикат лития необходим для изготовления прочной керамики. Сплав лития (${}^7\text{Li}$) с натрием служит эффективным теплоносителем в ядерных реакторах. Литий используют в металлургии лёгких сплавов, в производстве аккумуляторных батарей.

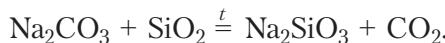
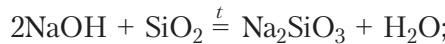


Нобелевская премия по химии за 2019 год присуждена Джону Гуденафу, Стэнли Уиттингему и Акире Йошино за разработку литий-ионных батарей. Литий-ионные батареи гораздо легче и компактнее, чем более ранние типы аккумуляторов. Они используются в мобильных телефонах, ноутбуках, кардиостимуляторах, электромобилях.

Из хлорида натрия получают гидроксид натрия, пероксид натрия, хлор, кальцинированную соду Na_2CO_3 и питьевую соду NaHCO_3 (пищевая добавка Е500). Его также применяют в изготовлении моющих средств и медицинских препаратов.

Сульфат натрия используют в стекольной и кожевенной промышленности, производстве моющих средств и медицинских препаратов.

Силикат натрия Na_2SiO_3 получают сплавлением NaOH или соды с кремнезёмом:



Он необходим для изготовления жаропрочного, кислото- и гидроупорного бетона, огнеупорных красок, клеев, противопожарных покрытий по дереву (антипиренов), для укрепления слабых грунтов, в производстве электродов, для очистки растительного и машинного масел.

Гидроксиды натрия и калия используются для приготовления электролитов щелочных аккумуляторов, а также в производстве мыла, красок, целлюлозы.

Соли калия KCl , KNO_3 , K_2CO_3 — важные минеральные удобрения.

Щелочные металлы — s -элементы IА-группы с общей электронной конфигурацией валентного электронного слоя атома $n\text{s}^1$, за исключением водорода.

Образуют соединения с ионным типом химической связи, в которых проявляют степень окисления только +1.

Обладают самой низкой электроотрицательностью и поэтому самой высокой химической активностью. Энергично взаимодействуют с водой с выделением водорода и образованием щелочей.

Оксиды и гидроксиды обладают основными свойствами.

Соли, как правило, не окрашены и хорошо растворимы в воде.

Металлы извлекают из природных соединений методом электролиза расплава солей или гидроксидов.

Вопросы, задания, задачи

1. Используя данные таблицы 32, охарактеризуйте физические свойства щелочных металлов. Сравните их с другими известными вам металлами. Какие закономерности в изменении их свойств наблюдаются с увеличением порядкового номера элемента?

2. Как доказать, что при взаимодействии натрия с водой образуется щёлочь?

3. Чем объясняется потребность человека в солях натрия и калия? Для чего их используют в медицине?

4. Составьте уравнения реакций лития, натрия, калия с кислородом, с водой.

5. Рассчитайте массу хлорида натрия, необходимую для приготовления гипертонического раствора объёмом 1 дм^3 ($\omega = 10\%$, $\rho = 1,071 \text{ г}/\text{см}^3$).

6. Приведите уравнения реакций взаимодействия KOH с кислотами, кислотными оксидами, растворами солей.

7. Запишите уравнения реакций получения натрия и калия электролизом расплава соответствующих солей.

8. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



9. Определите массу щёлочи и объём хлора, которые можно получить при электролизе раствора хлорида натрия, содержащего соль массой 1 кг. Превращению подвергается 82 % соли от исходного количества.

10. Декагидрат сульфата натрия (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в природе встречается в виде минерала мирабилита, который выпадает из морской воды в заливе-лагуне Кара-Богаз-Гол (Каспийское море) в холодное время года. Рассчитайте массу глауберовой соли, которая выпадет из 10 кг насыщенного при 30°C раствора этой соли, если его охладить до 0°C . Растворимость Na_2SO_4 при 30°C составляет 40,8 г на 100 г воды, а при 0°C — 5,0 г на 100 г воды.



§ 47. Металлы IIА-группы периодической системы

В группе IIА периодической системы находятся бериллий Be, магний Mg и принадлежащие подгруппе щёлочноземельных металлов кальций Ca, барий Ba, стронций Sr, радий Ra. Своё название щёлочноземельные металлы получили потому, что в древние времена землями называли выделяемые из минералов и горных пород тугоплавкие оксиды многих металлов. При взаимодействии с водой растворимые «земли» образовывали раствор щёлочи. Именно к таким растворимым оксидам металлов IIА-группы относятся CaO , BaO , SrO . Be и Mg по многим свойствам схожи со щёлочноземельными металлами, однако их основания нерастворимы, поэтому они не входят в группу щелочей.

| |
|--|
| Be ${}_2^4$ бериллий ${}_{1s^2} {}_{2s^2}$ 9,012182 |
| Mg ${}_{12}^{24}$ магний ${}_{2} {}_{8} {}_{2}$ $[\text{Ne}] {}_{3s^2}$ 24,3050 |
| Ca ${}_{20}^{40}$ кальций ${}_{2} {}_{8} {}_{8} {}_{2}$ $[\text{Ar}] {}_{4s^2}$ 40,078 |

Общие сведения о металлах IIА-группы

В таблице 33 суммированы сведения о строении и свойствах атомов металлов IIА-группы.

По электронному строению атомов элементы IIА-группы относятся к s-элементам. На внешнем электронном слое их атомов имеется 2 электрона (ns^2), во всех своих соединениях они проявляют положительную степень окисления +2. Как и щелочные, металлы IIА-группы являются сильными восстановителями. Атомные радиусы элементов IIА-группы меньше радиусов атомов соседних щелочных металлов, а их внешние электроны прочнее связаны с ядрами. Соответственно, электроотрицательность металлов IIА-группы выше, чем у металлов IA-группы, поэтому они несколько менее активны (см. табл. 32 и 33).

Как и у щелочных металлов IA-группы, с увеличением порядкового номера у элементов IIА-группы возрастает атомный радиус, уменьшается электроотрицательность, усиливаются металлические свойства и в основном уменьшается температура плавления. Так, $T_{\text{пл.}}(\text{Ca}) = 850^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}}(\text{Sr}) = 777^\circ\text{C}$,

Таблица 33. Характеристики атомов металлов IIA-группы

| Элемент | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Электронная конфигурация | [He]2s ² | [Ne]3s ² | [Ar]4s ² | [Kr]5s ² | [Xe]6s ² | [Rn]7s ² |
| Атомный радиус, нм | 0,113 | 0,160 | 0,197 | 0,215 | 0,221 | 0,235 |
| Электроотрицательность | 1,6 | 1,3 | 1,0 | 0,95 | 0,9 | 0,9 |

$T_{\text{пл.}}$ (Ba) = 727 °С. Обратите внимание, что температуры плавления металлов IIA-группы выше, чем их аналогов IA-группы. Этот факт обусловлен упрочнением металлической связи с увеличением числа электронов на внешнем электронном слое атомов.

Соединения кальция и магния распространены в природе достаточно широко. К важнейшим из них относятся *магнезит* MgCO₃, *доломит* CaMg(CO₃)₂, *кальцит* CaCO₃, *гипс* CaSO₄ · 2H₂O, *флюорит* CaF₂ и различные силикаты. Соединения других элементов IIA-группы менее распространены. Стронций и барий находятся в природе в виде карбонатов и сульфатов. Радий, являясь радиоактивным элементом, присутствует в урановых рудах как продукт распада урана.

Распознать присутствие того или иного металла в соединении можно по окраске пламени. В присутствии соединений кальция цвет пламени кирпично-красный, стронция и радия — карминово-красный, бария — желтовато-зелёный. Соединения магния пламя не окрашивают (Приложение 3).

Металлы IIA-группы, как правило, получают электролизом расплава хлоридов (§ 45, рис. 108).

Химические свойства металлов IIA-группы и их соединений

Восстановительная способность металлов IIA-группы возрастает с увеличением атомного номера. При взаимодействии с неметаллами они образуют оксиды (CaO), гидриды (CaH₂), нитриды (Ca₃N₂), галогениды (CaCl₂), карбиды (CaC₂), сульфиды (CaS) и т. д.

Щёлочноземельные металлы активно реагируют с водой и кислотами, вытесняя из них водород.

В соединениях металлов IIA-группы с неметаллами образуются химические связи преимущественно ионного характера.



Рис. 110. Горение магния

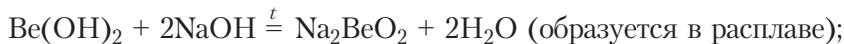
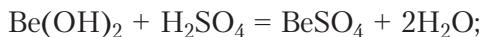
Особняком находится лишь бериллий, атомы которого имеют значительно меньшие размеры и поэтому более склонны к образованию связей ковалентного характера.

Химическая активность оксидов и гидроксидов металлов ПА-группы увеличивается с возрастанием атомного номера металла.

Соли элементов ПА-группы имеют различную растворимость, что связано с различием в размере их атомов.

Наряду с общими химическими свойствами у каждого из металлов ПА-группы и его соединений есть свои особенности.

Бериллий по многим свойствам отличается от других элементов ПА-группы. На воздухе поверхность бериллия покрывается стойкой оксидной плёнкой BeO , что, очевидно, обусловливает его низкую реакционную способность. Оксид и гидроксид бериллия проявляют амфотерные свойства:



Сплавы на основе бериллия отличаются повышенной твёрдостью, прочностью и коррозионной устойчивостью. Они используются в атомной энергетике, для обшивки космических аппаратов, для изготовления огнеупорных материалов.

Соединения бериллия токсичны.

Магний — металл серебристо-белого цвета. На воздухе поверхность магния покрывается оксидной плёнкой MgO , что препятствует его дальнейшему окислению кислородом. При нагревании до 300–400 °C магний сгорает ослепительно ярким пламенем (рис. 110):

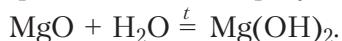


Металлический магний очень медленно реагирует с холодной водой, но в кипящей воде эта реакция протекает интенсивнее:



Сочетание лёгкости (плотность примерно на 35 % меньше, чем у алюминия) и высокой прочности (почти в 2 раза выше, чем у алюминия) делает сплавы на основе магния востребованными в авиа-, автомобиле- и приборостроении.

Оксид магния MgO — порошок белого цвета, весьма тугоплавок. Взаимодействует с водой только при кипячении, образуя нерастворимый гидроксид:



Получают оксид магния прокаливанием карбоната магния:

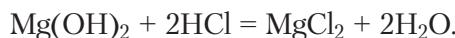


Оксид магния используют в изготовлении огнеупорных изделий (кирпичей, тиглей, цемента и т. д.), а также в медицине для снижения кислотности желудочного сока.

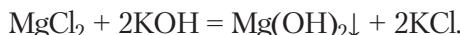
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$, будучи нерастворимым основанием, всё же создаёт в воде щелочную среду ($pH > 7$, обнаруживается фенолфталеином), так как переходящий в раствор в ничтожно малом количестве гидроксид диссоциирует:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ как основание растворяется в кислотах:



Его получают при действии щелочей на растворимые соли магния. При этом выпадает белый студенистый осадок:



Соли магния. Растворимые соли магния бесцветны и горьки на вкус, но не ядовиты. Из растворимых солей магния наиболее значимы хлорид и сульфат.

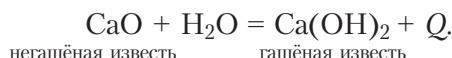
$MgCl_2$, содержащийся в морской воде, служит основным ресурсом для получения металлического магния электролизом. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — горькая английская соль, находит применение в растениеводстве как микроудобрение (источник магния и серы), медицине (компонент успокаивающих, противосудорожных, спазмолитических препаратов и средств для понижения давления).

Биологическая роль. Магний входит в состав хлорофиллов — зелёного пигмента растений, необходимого для осуществления процесса фотосинтеза. Недостаток ионов Mg^{2+} в организме человека вызывает тяжёлые нарушения сердечной деятельности, повышает предрасположенность к инфарктам.

Кальций – серебристо-белый лёгкий металл. Кальций и другие щёлочно-земельные металлы по своим свойствам похожи на магний, но обладают гораздо большей химической активностью.

Оксид кальция – белый тугоплавкий порошок, имеет техническое название – жжёная, или негашёная, известь. Это типичный основный оксид: он реагирует с водой, кислотами и кислотными оксидами.

Процесс взаимодействия CaO с водой называют гашением:



Эта реакция сопровождается большим выделением теплоты.

В промышленности оксид кальция получают обжигом при 900 °C известняка или мела:

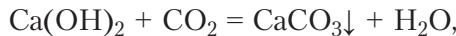


Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — белый порошок, мало растворим в воде (1,56 г на 1 дм³ воды при 20 °C), но полностью диссоциирует, образуя сильнощелочной раствор (рН = 12,6):



Как типичное основание гидроксид кальция реагирует с кислотами, кислотными оксидами, растворами солей.

При пропускании углекислого газа через известковую воду вначале появляется осадок карбоната:



который затем полностью исчезает из-за образования растворимого гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



Гидрокарбонат кальция неустойчив, он существует только в растворе. С этими процессами связано образование пещер в известняковых массивах, а в них — сталактитов и сталагмитов.



Раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называют известковой водой. Суспензию гидроксида кальция называют известковым молоком. Твёрдый гидроксид кальция называют гашёной известью.

Гашёную известь, или «пушонку», применяют в строительстве, а также для снижения временной жёсткости воды, уменьшения кислотности почв.

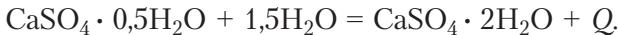
Соли кальция. Карбонат кальция CaCO_3 — белое вещество, нерастворимое в воде. Из него сформирован мел, мрамор, жемчуг, ракушки моллюсков (рис. 111).



Рис. 111. Ракушка, кусочек мела, ваза из мрамора

Сульфат кальция существует в природе в виде двух минералов — *ангидрита* (CaSO_4) и *гипса* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Они плохо растворимы в воде. При прокаливании гипса образуется строительный гипс — *алебастр* («жёнёный

гипс») — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Его применяют как вяжущее средство в строительстве для изготовления панелей, перегородок, сухой штукатурки, барельефов, орнаментов и др., а также в медицине для наложения гипсовых повязок. Твердение жёлтого гипса происходит в результате реакции гидратации:



Хлорид кальция CaCl_2 в виде раствора применяется как лекарственное средство, восполняющее дефицит ионов Ca^{2+} в организме человека. Катионы Ca^{2+} участвуют в регуляции сердечных сокращений и свёртываемости крови, а также в формировании костной ткани.

Дефицит кальция снижает плодородие почв, вызывает болезни скелета человека и животных, замедляет рост организма. Поэтому большое значение имеет обогащение кальцием почв, кормов для домашних животных и т. д.

Жёсткость воды и способы её уменьшения

Соединения магния и кальция являются основным компонентом горных пород, составляющих верхнюю часть земной коры. Вода, проходя через эти породы, насыщается этими соединениями, становясь «жёсткой». При нагревании жёсткой воды на нагревателях стиральных машин, трубах теплоцентралей, на внутренних стенках котлов ТЭЦ и чайников образуется накипь, состоящая из карбонатов кальция и магния (рис. 112). Накипь обладает низкой теплопроводностью, поэтому вызывает перегрев стенок котлов. Случайное отделение части накипи от раскалённой стенки котла может привести к быстрому испарению воды, повышению давления внутри котла и его взрыву. Жёсткая вода оставляет разводы на посуде, поверхности сантехники. В жёсткой воде повышен расход моющих средств.

Процесс устранения жёсткости воды перед её использованием называется *умягчением воды*. Любой из его вариантов предполагает удаление из воды ионов кальция и магния. По отношению к процессам умягчения воды различают жёсткость временную и постоянную.

Временная (карбонатная, или устранимая кипячением) жёсткость обусловлена содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она устраняется кипячением, при котором происходит полное разложение гидрокарбонатов. Они переходят в виде карбонатов в нерастворимое состояние:

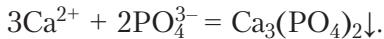
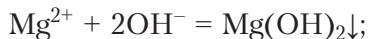
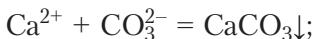


Рис. 112. Накипь на обогревательном элементе стиральной машины



Именно такие реакции вызывают образование накипи на чайнике.

Постоянная (некарбонатная) жёсткость обусловлена содержанием растворимых солей кальция и магния (сульфатов, хлоридов и др.), которые при кипячении остаются в растворе. В этом случае жёсткость воды может быть устранена введением в раствор реагентов (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.), образующих с растворёнными солями кальция и магния осадки:



Уменьшить количество растворённых солей в воде можно её вымораживанием. Постепенно замораживая воду, оставляют примерно 10 % жидкости от первоначального количества. При образовании льда растворённые соли накапливаются в жидкой фазе, где их растворимость выше. Оставшуюся воду сливают, а лёд затем расплавляют.

В лаборатории для очистки воды используют метод перегонки, то есть испарение воды с последующей её конденсацией. При этом основная часть солей остаётся в неиспарившейся воде. Конденсированная вода называется дистиллированной.

Современный, более экономичный способ основан на применении ионообменных смол. При пропускании воды через слой ионообменной смолы (ионита) ионы кальция, магния и железа переходят в состав смолы, а из смолы в раствор переходят ионы H^+ или Na^+ : $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{R} = 2\text{Na}^+ + \text{CaR}$, где Na_2R – условное обозначение ионита, синтетической органической смолы, на поверхности которой находятся ионы Na^+ .

Металлы IIА-группы — *s*-элементы с общей электронной конфигурацией валентного слоя ns^2 . В соединениях с неметаллами образуют химические связи преимущественно ионного характера и находятся в степени окисления +2.

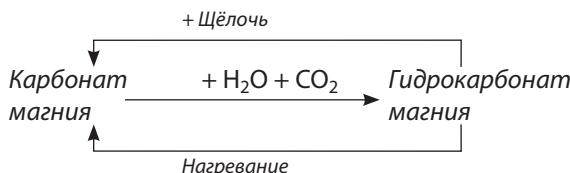
Являются сильными восстановителями, но менее активными, чем щелочные металлы. Оксиды и гидроксиды бериллия обладают амфотерными свойствами, остальных элементов — основными.

Растворимые соли кальция и магния обуславливают жёсткость воды.

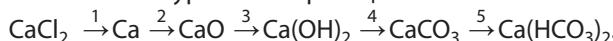
Металлы IIА-группы получают электролизом расплавов солей.

Вопросы, задания, задачи

- Как доказать, что оксид магния при кипячении в воде переходит в гидроксид, который хотя и плохо, но всё же растворяется в воде?
- По термохимическому уравнению определите количество теплоты, выделившейся при сгорании в кислороде магния массой 1 г.
- Чем можно объяснить образование осадка в растворе гидроксида бария при его хранении в открытой колбе?
- Какая вода наименее жёсткая: артезианская, речная или дождевая? Ответ поясните.
- Предложите план распознавания растворов нитратов кальция и натрия, находящихся в двух пронумерованных пробирках.
- Постоянная жёсткость воды может быть устранена применением реагентов, образующих с растворёнными солями кальция и магния осадки. Используя таблицу растворимости, предложите эти реагенты и приведите для иллюстрации необходимые уравнения возможных реакций.
- Предложите способ очистки чайника от накипи, исходя из её химического состава.
- Анализ забора воды из скважины показал, что содержание в ней ионов кальция составляет 0,2 г на 1 дм³ воды. Определите массу кальцинированной соды, которая понадобится для уменьшения содержания кальция до 0,04 г/дм³ в такой воде объёмом 100 м³.
- Составьте три уравнения реакций согласно схеме:



- Составьте уравнения реакций согласно схеме:



Лабораторный опыт 8. Обнаружение ионов кальция в растворе

Реактивы: хлорид кальция, нитрат кальция, карбонат натрия, сульфат натрия.

1. В две пробирки налейте растворы хлорида и нитрата кальция. В обе пробирки добавьте раствор карбоната натрия. Обратите внимание на сходство осадков.

2. В две новые пробирки налейте растворы хлорида и нитрата кальция и добавьте раствор сульфата натрия. Обратите внимание на процесс образования осадков.

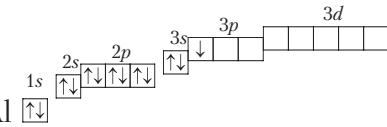
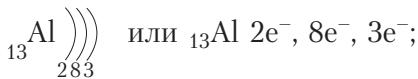
Сравните полученные осадки — карбонат и сульфат кальция.

Какой из реагентов — карбонат или сульфат натрия — предпочтительнее использовать для обнаружения ионов кальция?

§ 48. Алюминий и его соединения

Алюминий как химический элемент

Алюминий — элемент 3-го периода, IIIA-группы. Электронная схема, формула электронной конфигурации и электронно-графическая схема его атома имеют вид:



| | | |
|---|-------------------------------------|---------|
| 3 | Al | 13 |
| 8 | алюминий | |
| 2 | | |
| | [Ne]3s ² 3p ¹ | 26,9815 |

На внешнем электронном слое у атомов алюминия имеется 3 электрона, конфигурация валентного слоя $3s^23p^1$, то есть алюминий относится к p -элементам. Он имеет низкое значение электроотрицательности $\chi(\text{Al}) = 1,6$ и проявляет в соединениях степень окисления только +3.

Алюминий — самый распространённый металл земной коры ($\omega(\text{Al}) = 7,5\%$, (§ 43, рис. 102)). В природе он представлен единственным нуклидом $^{27}_{13}\text{Al}$.

Вследствие значительной химической активности алюминий в природных условиях находится преимущественно в виде химических соединений — минералов, представляющих собой оксиды, гидроксиды, силикаты или алюмосиликаты. Например, продукт разрушения горных пород — глина (*каолинит*), продукты дальнейшего разрушения глины — *бокситы* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Наибольшее практическое значение для получения алюминия имеют бокситы и *криолит* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Алюминий как простое вещество

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый лёгкий металл с плотностью 2,7 г/см³, температурой плавления +660 °С и температурой кипения +2500 °С. Он очень пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в проволоку, хорошо проводит электрический ток.

Поверхность алюминия всегда покрыта тончайшей плотной плёнкой оксида Al_2O_3 .



Процесс получения оксидных плёнок на поверхности металлов называется *оксидированием*. Образующиеся плёнки играют роль не только антакоррозионного покрытия, но и матрицы, в поры которой можно осадить красящее вещество для придания металлическим изделиям декоративных свойств. На рисунке показана лента из оксидированного алюминия, окрашенного в разные цвета.



Химические свойства. В ряду активности алюминий расположен сразу после щёлочноземельных металлов, что указывает на его высокую реакционную способность. Однако проявить эту активность при комнатной температуре во многих случаях ему мешает плотная плёнка оксида. Но при повышенной температуре она не препятствует протеканию большинства химических реакций. Ограничимся систематизацией известных вам превращений алюминия и его соединений и приведём краткие комментарии к некоторым из них (табл. 34).

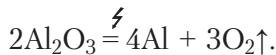


Таблица 34. Химические свойства алюминия

| Реагенты и уравнения реакций | Условия протекания и продукт реакции |
|--|--|
| Неметаллы $4\text{Al} + 3\text{C}_{(\text{графит})} \xrightarrow{t} \text{Al}_4\text{C}_3$ $2\text{Al} + 3\text{I}_2 = 2\text{AlI}_3$ (капля H_2O — катализатор) | Al реагирует с сильными окислителями при комнатной температуре, с менее активными — при нагревании |
| Вода $2\text{Al}_{(\text{амальгама})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al}_{(\text{стружка})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ | Для проведения реакции с водой при комнатной температуре необходимо предварительно удалить оксидную плёнку |
| Кислоты $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $8\text{Al} + 30\text{HNO}_3_{(\text{разб})} = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{разб})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ | Al бурно реагирует с разбавленными кислотами. В концентрированных серной и азотной кислотах Al пассивируется |
| Щёлочи $2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$ | При взаимодействии образуются водород и соли, содержащие гексагидроксоалюминат-ионы — комплексные анионы |
| Растворы солей $2\text{Al} + 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 3\text{Hg}\downarrow + 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | Процессы вытеснения менее активного металла алюминием протекают быстрее, если предварительно удалить плёнку Al_2O_3 |
| Оксиды некоторых металлов $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr} + Q$ $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + Q$ | Для инициирования реакции смесь реагентов необходимо разогреть. Далее процесс протекает самопропризвольно с выделением большого количества теплоты |



Получение алюминия. В промышленности алюминий получают электролизом расплава смеси глинозёма Al_2O_3 и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$:



Смесь оксида алюминия и криолита плавится при температуре более чем на 1000 °C ниже, чем чистый оксид. Это делает производство более безопасным, энергетически и экономически более выгодным.



Амальгированный алюминий можно получить, погружая металл на несколько секунд в раствор соли ртути(II).

Применение алюминия. Благодаря высокой электропроводности алюминия из него изготавливают электропровода. По сравнению с медными алюминиевые провода более лёгкие и дешёвые.

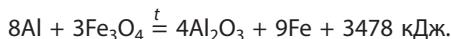
Из-за наличия на поверхности алюминия оксидной плёнки он не реагирует с водой, что позволяет изготавливать из алюминия кухонную посуду.

Широко применяются сплавы алюминия. С составом и применением дюралюминия вы уже ознакомились, изучая материал § 43, известны и другие сплавы. Авиаль — сплав алюминия с магнием и кремнием — используют для изготовления корпусов самолётов, кузовов автомобилей, корпусов мобильных телефонов. Сплав цинка с алюминием и медью — ЦАМ — применяют в автомобилестроении, для изготовления подшипников, разнообразной фурнитуры.

Ярко выраженные восстановительные свойства алюминия используются в *алюмотермии* для получения титана, бора, хрома и др., для сварки рельсов и деталей стального литья.



Для сварки массивных металлических деталей, например рельсов на трамвайных и железнодорожных путях, используют термит — смесь порошков Al и Fe_3O_4 . При их взаимодействии выделяется огромное количество теплоты:

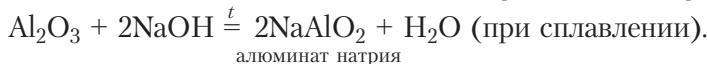
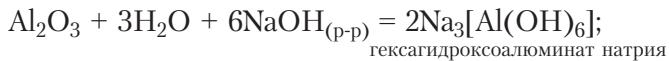
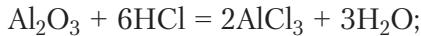


Температура повышается до 2800 °C. Это вызывает плавление восстановленного железа, которое, стекая в стык рельсов, заполняет пространство между ними и сваривает их.



Соединения алюминия

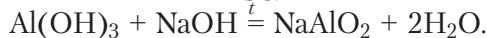
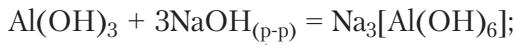
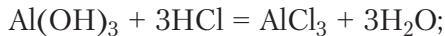
Оксид алюминия Al_2O_3 – типичный амфотерный оксид, который реагирует как с кислотами, так и со щелочами:



Образованный в природных условиях оксид алюминия существует в виде корунда. По твёрдости он уступает только алмазу (Приложение 2). Прозрачные окрашенные кристаллы корунда относят к драгоценным камням – самоцветам: сапфир (Al_2O_3 с примесями титана, ванадия, железа) окрашен в синий цвет, рубин (Al_2O_3 с примесями хрома и железа) – в красный. Искусственно выращенные монокристаллы рубина используют в лазерах, часовой и ювелирной промышленности.

Порошок корунда Al_2O_3 благодаря его твёрдости применяют при шлифовании и полировании различных поверхностей. Твёрдый, тугоплавкий и химически инертный оксид алюминия является основным компонентом огнеупорных материалов – кирпичей, керамики, фарфора.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белый рыхлый порошок, который реагирует и с кислотами, и со щелочами (как в растворе, так и при сплавлении):

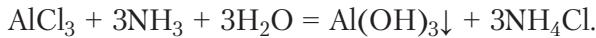


Таким образом, гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами.

При нагревании гидроксид алюминия разлагается на оксид и воду:



Он может быть получен в виде студенистого осадка при действии водного раствора аммиака на растворы солей алюминия:



В избытке аммиака осадок не растворяется. При использовании для его осаждения растворов NaOH и KOH избыток щелочей может привести к растворению образовавшегося осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поэтому, получая гидроксид алюминия в лаборатории, к раствору соли осторожно добавляют раствор щёлочи (но не наоборот!).



Растворимые соли алюминия частично реагируют с водой с образованием основных солей и кислоты: $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$.

По причине взаимодействия солей алюминия с водой по обменной реакции в растворе

ре нельзя получить нерастворимую соль алюминия и слабой кислоты (например, фторид, сульфид, карбонат алюминия).

Применение и биологическая роль соединений алюминия. Гидроксид алюминия применяют в качестве основы для обволакивающих и обезболивающих средств при лечении ожогов и желудочно-кишечных заболеваний. Алюмокалиевые квасцы — кристаллогидрат состава $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ — используют в медицинской практике как кровоостанавливающее средство, в косметологии — в составе дезодорантов, в текстильной промышленности — для обработки тканей перед крашением, в кожевенной — при дублении кожи.

Избыточное поступление алюминия в организм человека может привести к хрупкости костей и нарушению памяти.

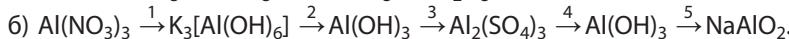
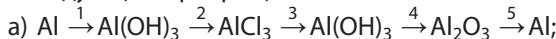
Алюминий — представитель *p*-элементов, активный металл, восстанавливает водород из воды, металлы из их оксидов.

Алюминий, его оксид Al_2O_3 и гидроксид $Al(OH)_3$ реагируют как с кислотами, так и со щелочами, то есть обладают амфотерными свойствами.

Вопросы, задания, задачи

- Почему алюминий называют: а) «крылатым металлом»; б) «серебром из глины»?
- Сравните электронное строение атома алюминия и его трёхзарядного катиона.
- Составьте характеристику алюминия как химического элемента согласно плану, приведённому в § 12.
- Составьте электронный баланс реакции взаимодействия алюминия с разбавленной азотной кислотой, уравнение которой приведено в тексте параграфа. Охарактеризуйте эту реакцию согласно плану, приведённому в § 18.
- Рассчитайте объём водорода, выделившегося при взаимодействии алюминия массой 13,5 г с концентрированным раствором гидроксида натрия.
- Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в схемах реакций алюминия с концентрированными азотной и серной кислотами при нагревании:
 $Al + H_2SO_4(\text{конц}) \xrightarrow{t} Al_2(SO_4)_3 + H_2O + SO_2 \uparrow$; $Al + HNO_3(\text{конц}) \xrightarrow{t} Al(NO_3)_3 + NO_2 \uparrow + H_2O$.
- К раствору нитрата алюминия добавили небольшое количество раствора гидроксида калия. Полученный осадок разделили на две части и растворили в серной кислоте и щёлочи (KOH) соответственно. Составьте уравнения протекавших реакций в молекулярной и ионной формах.
- Алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ массой 4,74 г растворили в воде (в мерной колбе) и объём довели до 200 см³. Рассчитайте молярную концентрацию ионов алюминия в растворе.
- Алюминиевую пластинку погрузили в раствор, содержащий нитрат ртути(II) количеством 0,02 моль, и вынули после полного извлечения ртути из раствора. Определите: а) массу ртути, осевшей на поверхности пластинки; б) массу прореагировавшего алюминия; в) конечную массу пластинки, если исходная была равна 15,51 г.

10. Приведите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Уравнения реакций, протекающих в растворах, представьте в молекулярной и ионной формах, укажите степени окисления атомов в окислительно-восстановительных реакциях.



§ 48.1



§ 48.2

Лабораторный опыт 9. Амфотерные свойства гидроксида алюминия

Реактивы: растворы гидроксида натрия, хлороводородной кислоты, соли алюминия AlCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. *Получение гидроксида алюминия.* К раствору соли алюминия (2 см^3) прилейте по каплям раствор щёлочи до образования осадка.

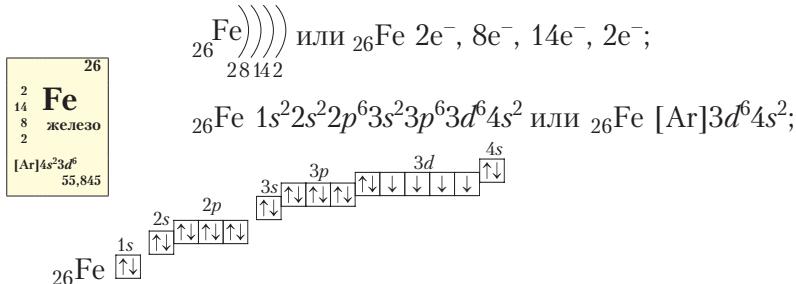
2. *Изучение амфотерных свойств гидроксида алюминия.* Осадок, полученный в предыдущем опыте, разделите на две части. В одну из пробирок добавьте раствор кислоты, в другую — раствор щёлочи до растворения осадков.

Сделайте выводы о способе получения гидроксида алюминия и его свойствах на основании выполненного эксперимента. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

§ 49. Железо и его соединения

Железо как химический элемент

Железо — элемент, расположенный в 4-м периоде, VIIIIB-группе периодической системы. Электронная схема, формула электронной конфигурации и электронно-графическая схема его атома имеют вид:



Железо относится к d -элементам. Наиболее устойчивыми степенями окисления атомов железа являются +2 и +3.

Железо — второй по распространённости после алюминия металл в земной коре (массовая доля — около 5 %). В неокисленном состоянии железо

изредка встречается в метеоритах в составе сплава с кобальтом и никелем. В природе железо находится в виде соединений. Наиболее распространёнными минералами, включающими железо, являются Fe_2O_3 (*гематит*), Fe_3O_4 (*магнетит*), $\text{FeO}(\text{OH})$ (*гётит*), FeS_2 (*пирит*), FeCO_3 (*сидерит*).

В Республике Беларусь открыто два месторождения железных руд — Новосёлковское (Кореличский район Гродненской области) и Околовское (Столбцовский район Минской области). Они рассматриваются в качестве возможной сырьевой базы для металлургической промышленности нашей страны. Главный рудный минерал этих месторождений — магнетит.

Железо как простое вещество

Физические свойства. Железо представляет собой светлый серебристо-белый металл с плотностью 7,87 г/см³ и температурой плавления 1538 °С. Металл пластичен, относительно мягок: его относительная твёрдость по шкале Мооса равна 4 (Приложение 2).

При красном калении (выше 600 °С) железо размягчается и хорошо поддаётся сварке, ковке и прокатке. Отличительной особенностью железа являются его ярко выраженные магнитные свойства — *ферромагнетизм*.



Магнитными свойствами, кроме железа, обладают кобальт, никель и некоторые сплавы этих металлов, а также природный минерал магнетит. Ферромагнетики используют в электрогенераторах, трансформаторах, для звуко- и видеозаписи, в телефонах, компьютерах и др.

Химические свойства. По химическим свойствам металлическое железо — типичный металл. Вспомним особенности известных вам взаимодействий железа с неметаллами, водяным паром, кислотами и солями (табл. 35).

Таблица 35. Химические свойства железа

| Реагенты и уравнения (схемы) реакций | Условия протекания и продукт реакции |
|---|--|
| Неметаллы $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{FeS}$ $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeCl}_3$ $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4$ | Железо при нагревании взаимодействует с неметаллами (азотом, бором, кремнием, фосфором, серой). Галогены окисляют железо до степени окисления +3 (кроме I ₂). При горении железа в кислороде образуется оксид, в котором имеются атомы железа(II) и железа(III), Fe_3O_4 |
| Вода $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$ | При высокой температуре (около 800 °С) железо восстанавливает водород из водяного пара |

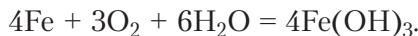
Продолжение табл. 35

| | |
|----------------|---|
| Кислоты | Железо способно восстанавливать водород из кислот. При комнатной температуре железо в концентрированных HNO_3 , H_2SO_4 не растворяется, так как они пассивируют его поверхность |
| Соли | Железо восстанавливает менее активные металлы из растворов солей |

Коррозия железа

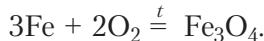
Изделия из железа в технике, быту, природе подвергаются коррозии. **Коррозия** — разрушение металла в результате взаимодействия с веществами из окружающей среды.

Причины коррозии. Условно процесс коррозии железа во влажной атмосфере можно представить уравнением:



Образующийся Fe(OH)_3 подвергается частичной дегидратации — удалению воды — и поэтому состав ржавчины выражают формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При высоких температурах может происходить окисление сухим кислородом с образованием Fe_3O_4 :



В окружающей среде в присутствии иных окислителей, например кислот и кислотных оксидов, образуются соли железа.

Во всех этих процессах железо окисляется и разрушается, компоненты окружающей среды восстанавливаются. Продукты окисления железа образуются в виде рыхлых слоёв, не защищающих металл от дальнейшей коррозии (§ 20, рис. 47, б).

Скорость коррозии, как и в случае других окислительно-восстановительных процессов, зависит от химической природы и площади соприкосновения реагентов, их концентрации, температуры. Коррозию ускоряют растворы солей и кислот (рис. 113). Коррозию замедляют, полируя поверхность металла, сохраняя металл в сухом воздухе. Коррозия железа замедлена в растворах щелочей или при контакте с более активным, чем железо, металлом (рис. 114).

Из курса химии 9-го класса вам известно, что скорость коррозии увеличивается при контакте железа с менее активным металлом (рис. 114).

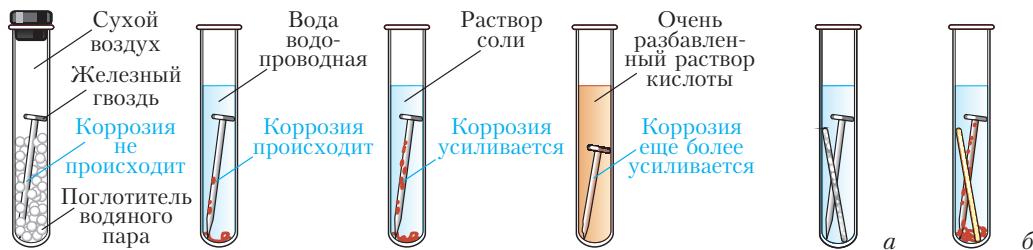


Рис. 113. Коррозия железа в средах различного состава

Рис. 114. Коррозия железа при контакте:
а — с цинком, б — с медью

Знание факторов, влияющих на скорость коррозии, позволило предложить ряд способов защиты от коррозии.

1. *Защитные покрытия*. В качестве материалов для *металлических* покрытий применяют цинк, никель, медь, хром, серебро, бронзу, латунь и др. (рис. 115). Так, оцинкованное железо используют в качестве кровельного материала, в изготовлении кузовов автомобилей, шурупов. В этом случае железо не будет разрушаться до тех пор, пока не прореагирует всё покрытие из цинка. Покрытия из менее активных металлов, чем железо, защищают его от коррозии лишь в случае, если в них отсутствуют поры, трещины, царапины.

К *неметаллическим* покрытиям относят лакокрасочные и полимерные материалы, смазочные масла.

Защитные покрытия также получают путём *оксидирования* (создание слоя окалины Fe_3O_4) и *фосфатирования* (нанесение слоя фосфатов) поверхности металла.



Медные, бронзовые, латунные покрытия

Центр — медно-никелевое, кольцо — латунное покрытие

Полимерное покрытие на металлической черепице

Рис. 115. Защитно-декоративные покрытия на изделиях из стали

2. *Электрохимическая защита* осуществляется подключением защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (катодная защита) или приведением защищаемого металла в контакт с более активным металлом (рис. 116).

3. Легирование металлов. В расплав металла при его производстве добавляют легирующие добавки — хром, никель, молибден и др., снижающие активность металла. Таким образом получают, например, нержавеющую сталь.

4. Изменение состава и свойств коррозионной среды. Коррозионную среду можно изменить добавлением в неё ингибиторов (веществ, которые значительно уменьшают скорость коррозии металла, например нитрита, фосфата или хромата натрия и ряда других).

Применение железа и его сплавов. До 95 % всего добываемого железа производится в виде его сплавов — чугуна и сталей. С составом, свойствами и сферами применения этих сплавов вы уже ознакомились, изучая материал § 43, а с методами получения — в § 45. Напомним, что содержание углерода в сталях ниже 2 %, то есть гораздо меньше, чем в чугуне, поэтому сталь — более ковкий, прочный и менее хрупкий сплав по сравнению с чугуном. Она легко подвергается механической обработке (режется, шлифуется, прокатывается, куётся).

Чугун — более дешёвый сплав с хорошими литьевыми свойствами, но более хрупкий. Изделия из чугуна более коррозионноустойчивы, чем из нелегированной стали (рис. 117). Различие в свойствах определило и разные области использования сплавов железа.

Чистое железо используется как катализатор, например в синтезе аммиака, бромировании бензола.

Железо относится к *d*-элементам. Наиболее устойчивые степени окисления атомов железа +2 и +3.

Железо реагирует с неметаллами, водяным паром, кислотами и солями.

Изделия из железа и его сплавов подвергаются коррозии — разрушению в результате взаимодействия с веществами из окружающей среды. Её можно замедлить нанесением покрытий, приведением в контакт с более активным металлом, легированием металла или изменением состава и свойств коррозионной среды.



Рис. 116. Защита от коррозии подземного стального трубопровода



Рис. 117. Изделия из чугуна, предметы традиционной белорусской кухонной посуды («чыгункі» и «патэльні»)

Вопросы, задания, задачи

- Составьте формулу электронной конфигурации и электронно-графическую схему железа. Укажите число неспаренных электронов в основном состоянии атома железа.
- Консервные банки из железа часто покрывают оловом. Этот процесс называют лужением. При появлении царапин на олове коррозия железной банки протекает быстрее, чем оцинкованного железа. Как это можно объяснить, используя положение металлов в ряду активности?
- Какие заклёпки — медные или алюминиевые — предпочтительнее использовать для скрепления двух железных деталей?
- Почему нельзя готовить раствор медного купороса в железном ведре?
- Три железные пластинки полностью погрузили в разбавленные растворы гидроксида калия, хлорида калия, уксусной кислоты, а четвёртую — в дистиллированную воду. Опишите, что будет наблюдать экспериментатор через сутки.
- Определите массу средней соли, образовавшейся при взаимодействии железа массой 11,2 г с достаточным количеством разбавленной серной кислоты.
- Составьте уравнения реакций оксидов железа FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с водородом, разбавленными серной и соляной кислотами.
- Укажите направление смещения равновесия в системе

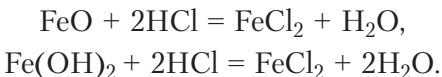
$$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})} \uparrow + 16 \text{ кДж}$$
 а) при повышении давления; б) повышении температуры; в) увеличении концентрации угарного газа.
- Железную пластинку массой 10 г выдержали в растворе медного купороса, содержащего сульфат меди(II) массой 2,4 г. Определите массу пластинки по окончании реакции.
- Из каждой тонны железной руды, в которой массовая доля Fe_3O_4 равна 82 %, получен чугун массой 575 кг с массовой долей железа 95,5 %. Определите выход железа.



§ 50. Важнейшие соединения железа

Оксиды и гидроксиды железа(II, III)

Оксид и гидроксид железа в степени окисления +2 обладают основными свойствами — они взаимодействуют с кислотами:



С другой стороны, соединения железа(II) участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, проявляя, как правило, восстановительные свойства. Без окисления соединения Fe(II) могут сохраняться только в инертной среде. На воздухе под действием кислорода или в водном растворе под действием окислителей, например O_2 , H_2O_2 , железо в гидроксиде железа(II) окисляется до степени окисления +3. При этом окраска суспензии гидроксида железа(II) меняется от белой с серо-зелёным оттенком до бурой (рис. 118, а, б, Приложение 3):

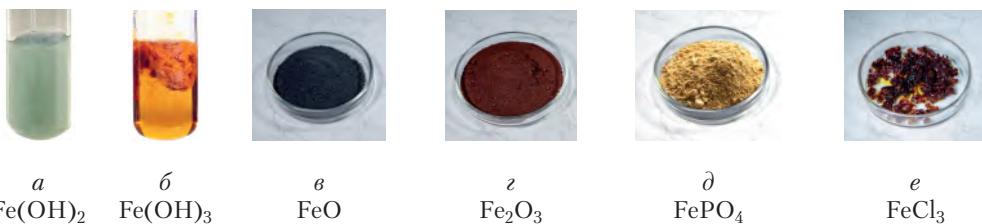
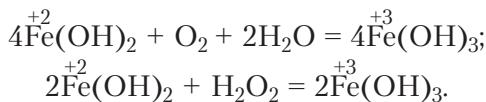
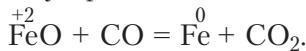


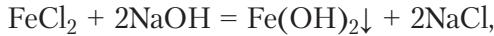
Рис. 118. Соединения железа



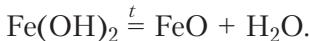
В то же время железо в оксиде FeO (рис. 118, *c*) восстанавливается в реакциях с водородом, углеродом, угарным газом, более активными металлами:



Гидроксид железа(II) получают действием раствора щёлочи на соли, например:

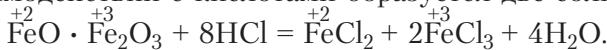


а оксид можно получить разложением гидроксида:

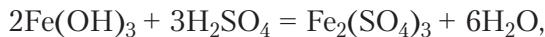


Оксид железа(II, III) Fe_3O_4 — магнетит — кристаллическое вещество, в котором железо находится в двух степенях окисления $+2$ и $+3$, или $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{O} \cdot \overset{+3}{\text{Fe}}_2\text{O}_3$, обладает магнитными свойствами.

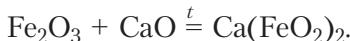
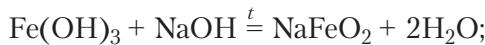
При его взаимодействии с кислотами образуется две соли:



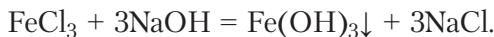
Оксид и гидроксид железа(III). Оксид и гидроксид железа в степени окисления $+3$ нерастворимы в воде и обладают слабо выраженными амфотерными свойствами (рис. 118, *b*, *g*). Они легко взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, проявляя основные свойства:



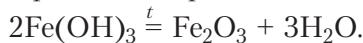
а со щелочами и основными оксидами реагируют лишь при спекании, обраzuя *ферриты*:



Гидроксид железа(III) получают из растворов солей осаждением раствором щёлочи:



Fe_2O_3 образуется при термическом разложении $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

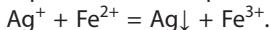


Соли железа(II, III)

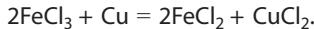
Соли железа(II) бесцветны, но из-за примесей солей железа(III) окрашены в зеленоватый цвет. При хранении они приобретают рыжеватый оттенок вследствие частичного окисления атомов железа кислородом воздуха до степени окисления +3. Таким образом, соли железа(II) обладают *восстановительными свойствами*. Например:



Реакцию восстановления ионов серебра железом(II) в растворе использовали в первых фотографических процессах для проявления изображений:



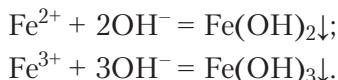
Соединения железа в степени окисления +3 способны проявлять окислительные свойства за счёт восстановления $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$, например, при взаимодействии в растворах с медью:



Качественные реакции на ионы железа(II) и железа(III)

Соли железа можно различить по окраске. В отличие от соединений железа(II) у соединений железа(III) тёмно-бурая окраска (рис. 118, *д, е*), которую придают примеси основных солей. В отсутствие этих примесей подкисленные растворы солей железа(III) имеют соломенно-жёлтый цвет.

В качестве реагентов на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} проще всего использовать раствор щёлочи. При наличии ионов Fe^{2+} образуется белый осадок с серо-зелёным оттенком (рис. 118, *а*). При наличии в растворе ионов Fe^{3+} выпадает бурый осадок (рис. 118, *б*):



Для ионов Fe^{3+} наиболее чувствительным реагентом являются роданид-ионы NCS^- . При их взаимодействии с Fe^{3+} образуется вещество кроваво-красного цвета:



Этим реагентом (например, в виде соли KNCS) можно обнаружить даже следы соединений железа(III) в водопроводной воде.

Биологическая роль железа

Железо — жизненно необходимый для растений элемент, участвующий в процессе фотосинтеза. Железо играет важную роль в ферментативных реакциях, в обеспечении иммунных функций, входит в состав *гемоглобина* — переносчика кислорода от органов дыхания к тканям.

В организме человека содержится 3–5 г железа. Недостаток железа в организме является одной из причин возникновения анемии, снижения интеллекта и нарушения нервно-психических функций.

В организм железо поступает с пищей. Наиболее богаты железом продукты животного происхождения (например, говяжья печень, мясо, рыба), где оно находится в легко усваиваемой форме. Менее усваиваемое железо содержится в растительных продуктах: тыкве, овсяной крупе, какао, горохе, инжире, изюме.

Оксид и гидроксид железа(II) обладают основными свойствами, проявляют преимущественно восстановительную способность.

Оксид и гидроксид железа(III) обладают слабо выраженными амфотерными свойствами, проявляют преимущественно окислительную способность.

Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} под действием щёлочи образуют окрашенные осадки: Fe(OH)_2 — белый с серовато-зелёным оттенком и Fe(OH)_3 — бурый.

Вопросы, задания, задачи

1. Из перечня — FeSO_4 , FeO , Fe(OH)_2 , Fe_2O_3 , FePO_4 , $\text{Fe(NO}_3)_3$, Fe(OH)_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — выпишите формулы: а) оксидов железа; б) солей железа(III). Назовите вещества, представленные формулами.

2. Составьте формулы солей: нитрат железа(II), карбонат железа(II), сульфат железа(II), нитрат железа(III), хлорид железа(III), сульфат железа(III).

3. Определите массовую долю железа в железном купоросе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4. Составьте уравнения реакций восстановления оксида FeO до металла водородом, углеродом, угарным газом, более активными металлами.

5. Рассчитайте объём (н. у.) хлора, затраченный на окисление 0,3 моль хлорида железа(II).

6. Даны вещества: соляная кислота, гидроксид калия, оксид калия, вода, оксид серы(VI). С каким из них может взаимодействовать: а) оксид железа(II); б) оксид железа(III); в) гидроксид железа(II); г) гидроксид железа(III)? Составьте уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

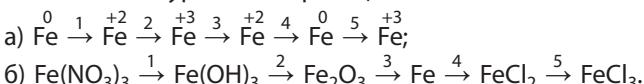
7. Предложите способ превращения оксида железа(II) и оксида железа(III) в соответствующие гидроксиды. Поясните уравнениями реакций.

8. В четыре пробирки с растворами сульфатов магния, калия, железа(II), железа(III) добавили раствор гидроксида натрия. При этом наблюдали выпадение осадков: в одной

пробирке — зелёного, во второй — белого, в третьей — бурого, в четвёртой ничего не происходило. Укажите названия исходных веществ в каждой пробирке. Поясните уравнениями реакций в молекулярной и сокращённой ионной формах.

9. Для осенней обработки виноградной лозы от вредителей садовод приготовил раствор из 5 литров воды и 250 г железного купороса. Определите массовую долю сульфата железа(II) в этом растворе.

10. Составьте уравнения реакций согласно схеме:



Практическая работа 4. Решение экспериментальных задач по теме

«Металлы»

Задание 1. Исследуйте действие соляной кислоты на металлы:

- а) цинк и медь;
- б) железо и медь.

Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

Задание 2. Используя щёлочь, установите, в какой из выданных пронумерованных пробирок находится раствор каждого из веществ:

- а) сульфат магния и сульфат меди(II);
- б) хлорид железа(III) и хлорид кальция.

Задание 3. Получите реакцией обмена амфотерный гидроксид исходя из:

- а) хлорида алюминия;
- б) сульфата цинка.

Докажите его амфотерность.

Задание 4. Проведите реакции согласно схемам:

- а) железо → хлорид железа(II) → гидроксид железа(II) → гидроксид железа(III);
- б) сульфат меди(II) → гидроксид меди(II) → хлорид меди(II) → медь.

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

В этой главе вам ещё раз предстоит осмыслить роль и значение химии в развитии цивилизации и в вашей личной жизни. Вы узнаете, почему Республику Беларусь называют «страной большой химии», какое влияние на природу оказывает химическая промышленность и как химики решают экологические проблемы.

Важнейшие понятия темы: химия и цивилизация, химическая промышленность Республики Беларусь, «зелёная химия» и охрана окружающей среды от вредного воздействия химических веществ.

§ 51. Роль химии в развитии цивилизации

Связь химии с разными отраслями науки и техники

Химия благодаря своей созидательной роли была и остаётся значительной частью мировой культуры. Ещё Парацельс (1493–1541 гг.) отмечал: «Химик – это булочник, когда он печёт хлеб, винодел, когда он делает вино, ткач, когда он ткёт сукно... Третий столп медицины есть химия, ибо без неё нельзя приготовить лекарств». Эту же мысль продолжил М. В. Ломоносов (1711–1765 гг.) известными словами: «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие». Мир, в котором мы сейчас живём, во многом определяется творческими усилиями химиков по изучению и синтезу химических веществ.

Химические знания — основа развития химических технологий. Они используются в машиностроении, нефтепереработке, чёрной и цветной металлургии, индустрии строительных материалов, стекла, керамики, полимеров, лаков и красок, пищевой и фармацевтической промышленности, в изготовлении товаров повседневного спроса, в агропромышленном и оборонном комплексах.

Достижения в химии нередко являются базой для развития смежных с химией естественных наук и технических отраслей науки: биологии, медицины, электроники, металлургии и др.

Продукция химической промышленности

Среди продукции химической промышленности выделяют базовые химикаты, продукты жизнеобеспечения, специальные химикаты и химикаты бытового назначения (рис. 119).

Базовые химикаты представляют собой органические вещества — продукты переработки нефти, природного газа, а также неорганические вещества и удобрения, полученные из минерального сырья.

Органические вещества — этилен, пропилен, бензол, толуол, метанол, винилхлорид, стирол, бутадиен и т. д. — являются исходным материалом для производства пластмасс, искусственных волокон и других более сложных органических веществ. Наиболее востребованы такие полимеры, как полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат.

Например, полиэтилен используется в производстве упаковочной пленки, контейнеров и труб; поливинилхлорид — в изготовлении трубопроводов, оконных рам, сайдинга; полипропилен является сырьем для этих же изделий, а также тканевых и ковровых покрытий; полистирол применяется в производстве изделий бытовой техники, деталей автомобилей, игрушек и товаров для отдыха.

Полиэтилентерефталат — один из самых распространённых полимеров. Он необходим для изготовления бутылок и упаковки продуктов, текстильных волокон, деталей автомобилей, используется как диэлектрик в производстве электротехнического оборудования. Из него делают протезы клапанов сердца и сосудов, искусственные связки и сухожилия, нити, применяемые в хирургических операциях.

К крупнотоннажным неорганическим химикатам относят аммиак, каменную соль (NaCl), хлор, каустическую (NaOH) и кальцинированную соду (Na_2CO_3), серную, азотную, фосфорную, соляную кислоты, диоксид титана и пероксид водорода, фосфорные, азотные и калийные минеральные удобрения, средства для химической мелиорации почв, дезинфицирующие препараты.

Продукцией нефтехимии являются различные виды топлива — бензин, керосин, дизельное топливо, мазут.

Химические процессы используют также в производстве цемента, стекла, керамики, металлов.

Химические продукты жизнеобеспечения человека и животных — это витамины и лекарственные препараты, реактивы для диагностики заболеваний.

Специальные химикаты — это вещества и материалы, предназначенные для изготовления электронных и электротехнических устройств, чистящих средств, защитных покрытий, kleев, герметиков, катализаторов, пищевых добавок и многого другого.



Рис. 119. Задачи, решаемые химией в интересах устойчивого развития цивилизации

Химикаты бытового назначения используются в производстве моющих средств и средств личной гигиены, парфюмерии и косметики. Это то, с чем мы сталкиваемся повседневно.

Наш мир быстро насыщается продуктами химической промышленности, для обращения с которыми на производстве и в быту требуется высокий уровень химических знаний. Неумелое обращение с веществами природного и техногенного происхождения может навредить не только окружающим, но и иметь глобальные последствия для всего общества и природы. Поэтому без усвоения химических знаний нельзя сохранить статус члена современного общества.

Основные задачи, решаемые химией в интересах устойчивого развития цивилизации, представлены на рисунке 119.

С применением ряда химических веществ в повседневной жизни человека вы познакомились, изучая материал глав 6 и 7. Например, хлорид натрия и уксусная кислота используются в приготовлении и консервации пищи. Кристаллогидраты сульфатов меди(II) и железа(II) применяют в растениеводстве как антисептические средства, а также как фунгициды — средства для борьбы с грибковыми заболеваниями растений. Для повышения плодородия кислой почвы в неё вносят мел или доломитовую муку. Гипохлорит натрия используют для дезинфекции помещений.

Химическая наука, химическая технология и химические производства составляют одну из важнейших основ экономики всех развитых стран мира. В этом ценность химии как фактора устойчивого развития цивилизации.

Вопросы, задания, задачи

- Приведите по два примера использования простых веществ, оксидов и оснований в повседневной жизни.
- Назовите примеры кислот и солей, входящих в состав продуктов питания или используемых в приготовлении пищи.
- По этикеткам на одежде проанализируйте, из каких волокон она изготовлена. Выпишите названия этих волокон и их химические формулы.
- Заполните приведённую ниже таблицу названиями веществ и материалов, с которыми вы ознакомились в курсе химии.

| Базовые химикаты | Химические продукты жизнеобеспечения | Специальные химикаты | Химикаты бытового назначения |
|------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | |

5. Приведите примеры используемых в промышленности химических реакций получения металлов, с которыми вы ознакомились, изучая материал главы 7.

6. Приведите примеры используемых в промышленности химических реакций получения азотной и серной кислот, с которыми вы ознакомились, изучая материал главы 6.

7. На основе изученного в главах 6 и 7 материала предложите неорганические вещества, пригодные для борьбы с заболеваниями растений.

8. Гипс — один из важнейших строительных материалов. Помимо применения в изготовлении штукатурки, панелей и перегородок, его используют для получения слепков, декоративных элементов. Рассчитайте минимальный объём воды, которую нужно добавить к порошку полуводного сульфата кальция массой 1000 г для формирования двухводного кристаллогидрата и получения твёрдого прочного материала.

9. Для удаления ржавчины перед окраской деталей автомобиля их можно обработать фосфорной кислотой. Для этого рекомендуется к 100 г 85%-ной фосфорной кислоты добавить 1 дм³ воды. Определите массовую долю кислоты в полученном растворе и его молярную концентрацию. Плотность раствора принять равной 1,04 г/см³.

10. Гомельский химический завод выпускает комплексные гранулированные азотно-фосфорно-калийные удобрения различных марок. Одна из них характеризуется массовой долей аммонийного азота — 5 %, массовая доля общих фосфатов в пересчёте на P₂O₅ — 16,5 %, массовая доля общего калия в пересчёте на K₂O — 36 %.

Предположим, что вам необходимо приготовить такое удобрение путём смешивания трёх компонентов: NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, KCl.

Рассчитайте, в каком массовом отношении надо смешать эти компоненты, чтобы получить удобрение с указанным составом питательных элементов.



§ 51.1

§ 52. Химическая промышленность Республики Беларусь в интересах устойчивого развития страны

Химическая промышленность — важнейший сектор экономики Беларуси. Он обеспечивает функционирование других отраслей хозяйственного комплекса, экономическую безопасность, обороноспособность, а в итоге — устойчивое развитие страны и достойный уровень жизни населения.

Нашу страну часто называют «страной большой химии». Такой она стала в 60–70-е годы XX века, когда усилиями политиков и учёных, инженеров и строителей у нас в стране появились мощные химические предприятия, научно-исследовательские институты и высшие учебные заведения, готовящие химиков-исследователей и химиков-технологов.

Основные отрасли химической промышленности Беларуси — это горно-химическая (производство калийных удобрений), нефтехимическая (переработка нефти) и основная химия (производство минеральных удобрений,

химических волокон и нитей, синтетических смол и пластических масс, резинотехнических изделий и др.).

Химические вещества и химические технологии используются не только непосредственно в химической промышленности, но и в производстве стекла, керамики, бумаги, красок, металлических покрытий и во многих других промышленных процессах.

Крупнейшие химические предприятия Республики Беларусь

Открытое акционерное общество «Беларуськалий» (г. Солигорск) является одним из крупнейших производителей калийных удобрений. В состав каждого из четырёх рудоуправлений входит рудник, где добывают калийную руду, и обогатительная фабрика для её переработки и выпуска продукции (рис. 120).

Кроме калийных удобрений в виде хлорида калия с добавками, ОАО «Беларуськалий» производит технический хлорид натрия, поваренную соль NaCl , гипохлорит натрия NaClO для изготовления дезинфицирующих и отбеливающих средств, соляную кислоту (35 % HCl), гидроксид калия KOH .

Открытое акционерное общество «Нафтан» (г. Новополоцк) — крупный нефтеперерабатывающий и нефтехимический комплекс, выпускающий различные виды топлива, смазочные масла и битумы, ароматические углеводороды и продукты нефтехимии. В 2008 году ОАО «Нафтан» было реорганизовано путём присоединения к нему ОАО «Полимир» (рис. 121).

На ОАО «Полимир» осуществляется пиролиз углеводородного сырья (бензина и лёгких углеводородных фракций) с получением полиэтилена, акрилового волокна, продуктов органического синтеза и углеводородных фракций. Продукция предприятия находит применение в производстве кабеля и упаковочных материалов, изготовлении



ОАО «Беларуськалий»



Рис. 120. ОАО «Беларуськалий»



ОАО «Нафтан»



ОАО «Полимир»



Рис. 121. ОАО «Полимир»



Рис. 122. ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод»

ковров, текстильных тканей и трикотажных изделий, искусственного меха, а также бытовой химии и других продуктов. Ряд органических соединений, предлагаемых ОАО «Полимир», является также сырьём для дальнейшего синтеза разнообразных специальных химических продуктов.

Открытое акционерное общество «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» производит экологически чистые автобензины, дизельное топливо для наземной и судовой техники, топочный мазут, сжиженные газы для коммунально-бытового потребления и других целей, нефтяные битумы (дорожный, кровельный, строительный), парафины, необходимые для изготовления моющих средств и белково-витаминных кормов, серную кислоту, техническую серу (рис. 122).

Открытое акционерное общество «Гродно Азот» — одно из ведущих химических предприятий, производящее азотные минеральные удобрения для сельского хозяйства (аммиак, карбамид, карбамидо-аммиачные смеси, сульфат аммония), а для химической отрасли страны — капролактам, необходимый для получения химических волокон и нитей, а также метанол, азотную и серную кислоты и другие виды продукции (рис. 123).

В состав ОАО «Гродно Азот» входит «Завод Химволокно» — одно из ведущих предприятий в СНГ по производству нитей технического назначения и кордных тканей из полиамида-6 и единственное в СНГ по изготовлению высокопрочных нитей (рис. 124).



ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод»



ОАО «Гродно Азот»



Рис. 123. ОАО «Гродно Азот»



Рис. 124. Филиал «Завод Химволокно»

Открытое акционерное общество «Гомельский химический завод» является крупнейшим в стране предприятием, выпускающим фосфорсодержащие минеральные удобрения (аммофос, азотно-фосфорно-калийные удобрения, аммонизированный суперфосфат), а также продукцию неорганического синтеза (серная кислота, сульфит натрия, фторид алюминия, криолит, аэросил, или диоксид кремния) (рис. 125).

Открытое акционерное общество «Могилёвхимволокно» представляет собой комплекс производств, связанных единым технологическим циклом — от получения исходного сырья (диметилтерефталата, полиэтилентерефталата) до выпуска готовой продукции (полиэфирные волокна, нити, нетканые полотна) и производства на их основе товаров народного потребления (рис. 126).



ОАО «Гомельский
химический завод»



ОАО «Могилёв-
химволокно»



Рис. 125. Гомельский химический завод



Рис. 126. ОАО «Могилёвхимволокно»



Рис. 127. ОАО «Светлогорск Химволокно»

Открытое акционерное общество «Светлогорск Химволокно». В состав предприятия входят завод искусственного волокна и завод полиэфирных текстильных нитей (рис. 127).

Завод искусственного волокна производит материалы технического назначения (углеродные и термостойкие, нетканые из полипропилена).

Завод полиэфирных текстильных нитей выпускает продукцию, которая применяется в изготовлении тканей различного назначения (плательные, костюмные, мебельные, технические, для спецодежды), текстильно-галантерейных изделий (гардинно-тюлевые изделия и кружева, перчатки, верёвки, шнурки, ленты), нетканых материалов, ковровых изделий, искусственного меха, трикотажного полотна для спортивных изделий и домашнего текстиля, различного обивочного материала для салонов автомобилей.

Открытое акционерное общество «Белшина» (г. Бобруйск) — одно из крупнейших предприятий в СНГ по производству шин для легковых, грузовых, большегрузных автомобилей, строительно-дорожных и подъёмно-транспортных машин, электротранспорта, автобусов, тракторов и сельскохозяйственных машин (рис. 128).



ОАО «Светлогорск
Химволокно»



ОАО «Белшина»



Рис. 128. ОАО «Белшина»



Рис. 129. ОАО «Лакокраска»



Рис. 130. Борисовский завод пластмассовых изделий

Открытое акционерное общество «Лакокраска» (г. Лида) — ведущее предприятие в Республике Беларусь по изготовлению лакокрасочных материалов различного назначения: эмалей, лаков, грунтов, красок для разметки дорог, водно-дисперсионных красок, фасадных красок (рис. 129).

Открытое акционерное общество «Борисовский завод пластмассовых изделий» (рис. 130) выпускает изделия из пластмасс производственного назначения, товары народного потребления, полиэтиленовую плёнку, полиэтиленовые и полипропиленовые трубы.

Кроме перечисленных крупных химических производств, в Республике Беларусь успешно функционируют предприятия, занимающиеся изготовлением бытовой химии — моющих, чистящих и косметических средств. Среди них ОАО «Брестский завод бытовой химии», «Белита-Витэкс», «Модум» (г. Минск) и другие.

На основе химической и биохимической технологий в нашей стране широкое развитие получила фармацевтическая отрасль, связанная с исследованием, разработкой, массовым производством лекарственных препаратов, предназначенных для профилактики и лечения болезней. Основные предприятия фармацевтической промышленности Республики Беларусь — РУП «Белмедпрепараты» (г. Минск), ОАО «Борисовский завод медпрепаратов», ОАО «Несвижский завод медицинских препаратов», СП ООО «Фармлэнд» (г. Минск), СООО «Лекфарм» (г. Логойск). На фармацевтических предприятиях страны производится около 1,6 тысячи разных лекарственных средств.



ОАО «Лакокраска»



ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий»

Развитие любого промышленного химического производства невозможно без научного сопровождения, инновационных разработок и фундаментальных исследований. Этим в нашей стране занимаются научно-исследовательские институты Национальной академии наук Беларуси, отраслевые научно-исследовательские институты и профильные кафедры высших учебных заведений.

Химическая промышленность — важнейший сектор экономики Республики Беларусь.

К основным отраслям химической промышленности Республики Беларусь относятся горно-химическая (получение калийных удобрений), нефтехимическая (переработка нефти) и основная химия (производство минеральных удобрений, химических волокон и нитей, синтетических смол и пластических масс, резинотехнических изделий).

Вопросы, задания, задачи

1. Почему нашу страну называют «страной большой химии»?
2. Назовите химические предприятия Республики Беларусь, на которых производят бензин, минеральные удобрения, полимерные плёнки, искусственное волокно.
3. Назовите предприятия Республики Беларусь, на которых изготавливают лекарственные препараты, бытовые химикаты.
4. Приведите известные вам сведения о промышленном получении хлороводорода, соляной и фосфорной кислот, а также соответствующие уравнения химических реакций.
5. На каком предприятии в Беларуси производится азотная кислота? В основе этого производства лежит получение аммиака, из которого затем синтезируют азотную кислоту. Приведите возможные уравнения химических реакций.
6. Приведите известные вам сведения о промышленном получении минеральных удобрений в Республике Беларусь, а также соответствующие уравнения химических реакций.
7. Сульфат аммония может быть получен с использованием сульфата кальция, газообразных аммиака и CO_2 . Приведите возможные уравнения химических реакций.
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.
9. В ОАО «Гродно Азот» в производстве аммиака используются агрегаты мощностью 1650 т аммиака в сутки. Рассчитайте минимальные объёмы азота и природного газа (н. у.), которые потребуются для получения такого количества аммиака. Конверсию метана с образованием водорода и угарного газа считать полной (см. с. 160).
10. В процессе изготовления жидких азотных удобрений используют водные растворы солей. К числу таких удобрений относятся смеси концентрированных растворов карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и аммиачной селитры NH_4NO_3 . Рассчитайте массы 80%-ного раствора карбамида и 70%-ного раствора селитры, которые нужно взять, чтобы приготовить одну тонну жидкого удобрения, если массовая доля $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в нём должна составлять 29,48 %, а NH_4NO_3 — 39,77 %. Определите массовую долю азота в таком удобрении.

§ 53. Охрана окружающей среды от вредного воздействия химических веществ. «Зелёная химия»

Борьба с загрязнениями окружающей среды

Достижения науки и технологии позволили создать комфортные условия для жизни людей. Однако неоправданно высокие темпы роста потребления привели к чрезмерным нагрузкам на окружающую среду, к её загрязнению и истощению природных ресурсов.

К основным видам загрязнений, влияющих на естественную окружающую среду относят:

- отходы — бытовые и промышленные, побочные продукты производств (радиоактивные элементы, пластики, тяжёлые металлы с плотностью более 5 г/см³);

- отработанные газы — выхлопные газы автомобилей (NO, NO₂, CO, углеводороды — продукты неполного сгорания топлива, отходящие газы), технологических установок (CO₂, CO, SO₂, NO, NO₂, O₃) тепловых электростанций, предприятий металлургии, химической промышленности и производств строительных материалов;

- бытовые, хозяйствственные и промышленные сточные воды, с которыми в окружающую среду поступают фосфаты (моющие и чистящие средства, фосфорные удобрения и др.), нитраты и другие азотсодержащие соединения (минеральные удобрения, экскременты человека и животных), другие соли (хлориды, сульфаты), тяжёлые металлы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), пестициды.

Загрязнения влияют на состояние окружающей среды, опасны для людей, являются причиной различных болезней и генетических мутаций. Тем не менее современной цивилизации не обойтись без химической промышленности. Проблема состоит не в создании химиками «вредных веществ», а в том, что люди не всегда рационально используют синтезированные вещества и химические технологии. Следовательно, именно химики должны найти пути снижения вреда, приносимого промышленными предприятиями и другими источниками загрязнения нашей планеты. В связи с этим возможны два пути:

- 1) отслеживать поступление вредных веществ в окружающую среду и обезвреживать или уничтожать их, что является задачей экологической химии;

- 2) предотвращать загрязнение среды, уменьшая выработку природных богатств, что является задачей «зелёной химии».

Следуя по первому пути, химики-аналитики и экологи разрабатывают эффективные методы мониторинга водоёмов, почв, воздуха. Учёные и инженеры-разработчики изобретают, а химическая промышленность выпускает многочисленные сорбенты, поглотители, ионообменные смолы для очистки промышленных и сточных вод, поглощения вредных газов и пыли, выделяемых предприятиями. Химики разрабатывают методы утилизации промышленных и бытовых отходов путём их безопасного уничтожения или переработки с целью повторного использования. Д. И. Менделеев в своё время писал: «В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырьё».

В качестве примеров утилизации различных отходов в Республике Беларусь можно привести переработку металломолом на Белорусском металлургическом заводе. Сегодня в промышленных масштабах перерабатывают макулатуру, изделия из пластмасс и стекла. Шлак литейного производства применяют для изготовления стройматериалов (кирпича, черепицы). На белорусских нефтеперерабатывающих предприятиях имеются установки по преобразованию сероводорода, выделяющегося в процессе переработки нефти в атмосферу, в полезный продукт — серную кислоту.

На Гомельском химическом заводе фтороводород, возникающий в процессе разложения апатитового (фосфоритового) концентратов преобразуют в H_2SiF_6 , AlF_3 , Na_3AlF_6 .

Предотвращение загрязнений окружающей среды

Химики, разделяя тревогу человечества за ухудшение состояния окружающей среды, выработали новую стратегию организации химических производств, которая получила название «зелёная химия».

«Зелёная химия» — это стратегия производства и применения химических продуктов и процессов, предусматривающая уменьшение или исключение использования и образования вредных веществ.

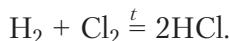
Рассмотрим, как в рамках «зелёной химии» предлагается решать экологические проблемы.

1. Чтобы избежать попадания химических веществ в окружающую среду и снизить потери природных ресурсов, требуется разрабатывать химические процессы, которые исключают образование побочных продуктов. Например, в известном вам традиционном лабораторном методе синтеза хлороводорода по реакции



теоретически только 2 из 9 атомов реагентов входят в состав нужного продукта. Так называемая атомная эффективность этого процесса составляет 22 %.

На ОАО «Беларуськалий» хлороводород получают прямым взаимодействием хлора и водорода, при этом все атомы реагентов входят в состав продукта:



Значит, эффективность процесса составляет 100 %.

2. Необходимо использовать технологические процессы, в которых *как исходные вещества, так и продукты или отходы не наносят вреда окружающей среде и персоналу предприятий*. Например, отбеливание целлюлозы хлором при производстве бумаги приводит к образованию и поступлению в окружающую среду токсичных веществ — диоксинов. Чтобы этого избежать, предпочтительнее проводить отбеливание целлюлозы пероксидом водорода, который не представляет такой опасности. При попадании в окружающую среду он быстро разлагается:



Известно о вреде, который наносят всему живому выброшенные полимерные упаковки, пакеты, бутыли из пластика. Однако полный переход на бумажную упаковку приведёт к необходимости увеличения производства бумаги, а следовательно, дополнительной вырубке лесов. Поэтому предлагается перейти на изготовление упаковочного материала из биоразлагаемых материалов, произведённых, например, из молочной кислоты или производных целлюлозы. Для изготовления бутылок лучше использовать стекло, которое можно использовать повторно либо переплавлять и получать новые изделия.

3. Большинство химико-технологических процессов протекает в растворах. Использованные водные или неводные растворители с содержащимися в них примесями должны проходить процесс очистки. Это дорогостоящий процесс. К тому же полной очистки, как правило, не происходит. Растворители с содержащимися в них опасными химическими реагентами в виде сточных вод сбрасываются в реки. Выходом из этой ситуации является *отказ от использования растворителей или выбор таких, которые не загрязняют окружающую среду*.

Например, в качестве растворителя предлагают использовать углекислый газ, сжатый до состояния, при котором он приближается по плотности к жидкости. Такой растворитель уже сегодня используют для экстракции кофеина из кофейных зёрен, эфирных масел из растений и в некоторых химических реакциях. После проведения экстракции раствор достаточно нагреть и весь CO_2 испарится.

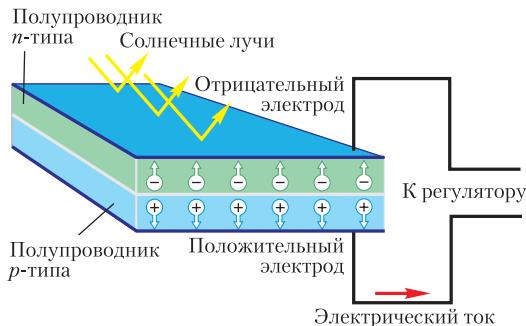


Рис. 131. Солнечная панель на крыше дома и схема конструкции солнечного элемента

4. Чтобы предотвратить истощение природных ресурсов, необходимо создавать производства или осуществлять процессы, в которых используются возобновляемые виды сырья — растительные масла, целлюлоза, бытовой мусор, углекислый газ.

Такой подход лежит в основе получения метиловых эфиров жирных кислот — биотоплива из рапсового масла.

Химики работают над созданием материалов для солнечных батарей, которые преобразуют неисчерпаемую энергию Солнца в электрическую (рис. 131).

5. Уменьшить попадание выхлопных газов автомобилей в атмосферу и снизить парниковый эффект можно путём замены двигателей внутреннего сгорания углеводородов на электродвигатели. Для этого химики работают над созданием новых химических источников тока, в частности, над разработкой эффективных топливных элементов, преобразующих энергию беспламенного окисления водорода кислородом в электрическую.

Большой шаг в снижении степени загрязнения атмосферы — применение автомобильных катализаторов — устройств в выхлопной системе автомобиля. Они предназначены для снижения токсичных выбросов в атмосферу путём восстановления оксидов азота и окисления угарного газа, а также недогоревших углеводородов.

В настоящее время для устойчивого развития цивилизации человечество должно направлять свою деятельность не только на устранение вредных последствий, но и на предотвращение их появления, действовать по принципу «не навреди себе, обществу, природе». Такая деятельность возможна в условиях развития химической науки, разработки на её основе ресурсо-, энергосберегающих и экологически безвредных технологий, новых материалов и веществ.

Задачи экологической химии — отслеживая поступление вредных веществ в окружающую среду, обезвреживать или уничтожать их, ограничивать их распространение.

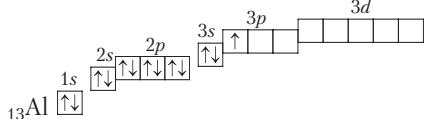
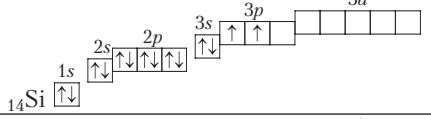
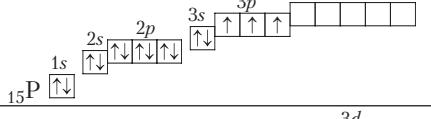
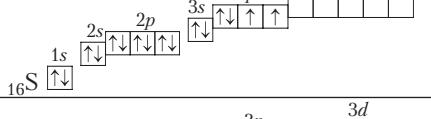
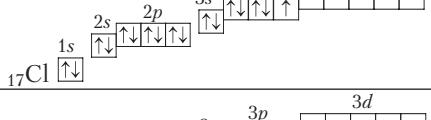
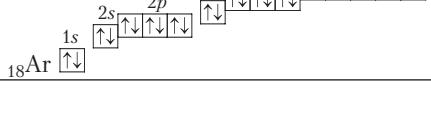
«Зелёная химия» — это стратегия производства и применения химических продуктов и процессов, предусматривающая уменьшение или исключение использования и образования вредных веществ.

Вопросы, задания, задачи

1. Каковы причины экологических проблем? Как вы понимаете выражение: «Возникновение экологических проблем — это следствие чрезмерного потребления»?
2. Назовите вещества — основные загрязнители воздуха и их источники.
3. Какие неорганические вещества могут быть обнаружены в воде из колодца, если:
а) она является жёсткой; б) неподалёку расположен коровник; в) рядом находится удобряемое поле?
4. Оцените плюсы и минусы использования в качестве упаковки полиэтилена и бумаги.
5. Назовите возможные пути уменьшения загрязнения окружающей среды химическими предприятиями. Как эти задачи предлагает решать «зелёная химия»?
6. Признано, что дешевле предотвратить образование загрязнений, чем ликвидировать их последствия. Приведите примеры воплощения этой идеи в организацию современных химических производств.
7. Предложите способы поглощения выделяющегося в производственном процессе:
а) хлороводорода; б) сероводорода; в) сернистого газа.
8. На основании известных вам реакций с участием металлов предложите метод извлечения меди из отработанного раствора гальванического меднения, содержащего сульфат меди.
9. У транспортных магистралей с интенсивным движением автотранспорта ощущается запах диоксида азота. Объясните источник его возникновения. Примите к сведению, что в бензине не содержатся соединения азота, а в цилиндре автомобильного двигателя достигается высокое давление и температура. Ощущение запаха NO_2 начинается при его содержании 8 mg/m^3 в воздухе. Рассчитайте объёмную долю NO_2 , соответствующую этой его концентрации.
10. По нормам зоогигиены предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных газов на свинарной ферме в объёмных долях составляет: NH_3 — $0,026\%$ и H_2S — $0,01\%$. Известно, что запах аммиака ощущается человеком при концентрации 35 mg/m^3 , а запах сероводорода — при концентрации $1,4\text{--}2,8 \text{ mg/m}^3$. Можно ли с помощью обоняния определить ПДК указанных газов на свинарной ферме? Ответ обоснуйте расчётом.

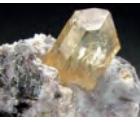
Приложение 1. Электронное строение атомов химических элементов малых периодов (I–III)

| Электронная схема | Электронная конфигурация | Электронно-графическая схема |
|---|---|--|
| ${}_1\text{H} (+1)$ или ${}_1\text{H } 1\text{e}^-$ 1 | ${}_1\text{H } 1s^1$ | ${}_1\text{H } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow \\ \end{array}$ |
| ${}_2\text{He} (+2)$ или ${}_2\text{He } 2\text{e}^-$ 2 | ${}_2\text{He } 1s^2$ | ${}_2\text{He } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \end{array}$ |
| ${}_3\text{Li} (+3)$ или ${}_3\text{Li } 2\text{e}^-, 1\text{e}^-$ 2 1 | ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$ | ${}_3\text{Li } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline & 2p \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_4\text{Be} (+4)$ или ${}_4\text{Be } 2\text{e}^-, 2\text{e}^-$ 2 2 | ${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2$ | ${}_4\text{Be } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline & 2p \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_5\text{B} (+5)$ или ${}_5\text{B } 2\text{e}^-, 3\text{e}^-$ 2 3 | ${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ | ${}_5\text{B } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline 2p \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_6\text{C} (+6)$ или ${}_6\text{C } 2\text{e}^-, 4\text{e}^-$ 2 4 | ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ | ${}_6\text{C } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_7\text{N} (+7)$ или ${}_7\text{N } 2\text{e}^-, 5\text{e}^-$ 2 5 | ${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ | ${}_7\text{N } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_8\text{O} (+8)$ или ${}_8\text{O } 2\text{e}^-, 6\text{e}^-$ 2 6 | ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ | ${}_8\text{O } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c c } \hline & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_9\text{F} (+9)$ или ${}_9\text{F } 2\text{e}^-, 7\text{e}^-$ 2 7 | ${}_9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$ | ${}_9\text{F } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c c c } \hline & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_{10}\text{Ne} (+10)$ или ${}_{10}\text{Ne } 2\text{e}^-, 8\text{e}^-$ 2 8 | ${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$ | ${}_{10}\text{Ne } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c c c c } \hline & 2p \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_{11}\text{Na} (+11)$ или ${}_{11}\text{Na } 2\text{e}^-, 8\text{e}^-, 1\text{e}^-$ 2 8 1 | ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ | ${}_{11}\text{Na } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline 2p \\ \hline \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline 3s \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline 3p \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline & 3d \\ \hline \end{array}$ |
| ${}_{12}\text{Mg} (+12)$ или ${}_{12}\text{Mg } 2\text{e}^-, 8\text{e}^-, 2\text{e}^-$ 2 8 2 | ${}_{12}\text{Mg } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ | ${}_{12}\text{Mg } \begin{array}{ c } \hline 1s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline 2p \\ \hline \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline 3s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c } \hline 3p \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline & 3d \\ \hline \end{array}$ |

| | | |
|--|--|--|
| $^{13}\text{Al}(\text{+13}))$ 283 или ^{13}Al 2e ⁻ , 8e ⁻ , 3e ⁻ | ^{13}Al 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹ |  |
| $^{14}\text{Si}(\text{+14}))$ 284 или ^{14}Si 2e ⁻ , 8e ⁻ , 4e ⁻ | ^{14}Si 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ² |  |
| $^{15}\text{P}(\text{+15}))$ 285 или ^{15}P 2e ⁻ , 8e ⁻ , 5e ⁻ | ^{15}P 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³ |  |
| $^{16}\text{S}(\text{+16}))$ 286 или ^{16}S 2e ⁻ , 8e ⁻ , 6e ⁻ | ^{16}S 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴ |  |
| $^{17}\text{Cl}(\text{+17}))$ 287 или ^{17}Cl 2e ⁻ , 8e ⁻ , 7e ⁻ | ^{17}Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ |  |
| $^{18}\text{Ar}(\text{+18}))$ 288 или ^{18}Ar 2e ⁻ , 8e ⁻ , 8e ⁻ | ^{18}Ar 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ |  |

Приложение 2. Минералы и их твёрдость по шкале Мооса

| Твёрдость по Моосу | Эталонный минерал | Обрабатываемость | Минералы с аналогичной твёрдостью |
|--------------------|---|--|--|
| 1 | Тальк $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ |  Царапает-ся ногтем | Графит |
| 2 | Гипс $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ |  Цара-пается ногтем | Галит (NaCl); слюда $(\text{XY}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}])(\text{OH},\text{F})_2$, где X – K, Y – Mg, Fe, Al |

| | | | | |
|----|--|---|--|---|
| 3 | Кальцит (CaCO_3) |  | Царапает-ся медью | Золото, серебро |
| 4 | Флюорит (CaF_2) |  | Легко ца-рапает-ся ножом, стеклом | Доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); сфалерит (ZnS) |
| 5 | Апатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$) |  | С уси-лием ца-рапает-ся ножом, стеклом | Гематит (Fe_2O_3); лазурит ($\text{Na}[(\text{AlSiO}_4)\text{SO}_4]$) |
| 6 | Ортоклаз (KAlSi_3O_8) |  | Царапа-ет стекло. Царапает-ся напиль-ником | Опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); рутил (TiO_2) |
| 7 | Кварц (SiO_2) |  | Обраба-тывается алмазом, царапает стекло | Гранат ($\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$), где $\text{X} = \text{Ca, Fe, Mg, Mn}$, а $\text{Y} = \text{Al, Fe, Cr}$; турмалин ($\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6[(\text{OH})_4](\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) |
| 8 | Топаз ($\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$) |  | Обраба-тывается алмазом, царапает стекло | Берилл ($\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$) |
| 9 | Корунд (Al_2O_3) |  | Обраба-тывается алмазом, царапает стекло | Карбид вольфрама (WC) |
| 10 | Алмаз (C) |  | Режет стекло | Эльбор (BN) |

Приложение 3. Качественные реакции

Качественные реакции на некоторые катионы

| Ион | Реактив | Условия проведения | Признак реакции | Уравнение в сокращённой ионной форме |
|-----------|-----------------------------------|--|---|---|
| H^+ | Лакмус | В растворе | Красный раствор | $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ |
| | Метилоранж | В растворе | Красный раствор | |
| | Универсальная индикаторная бумага | Нанесение капли раствора на индикаторную бумагу | pH < 7 | |
| NH_4^+ | NaOH $Ca(OH)_2$ | В растворе или твёрдые вещества (при нагревании) | Влажная фенолфталеиновая бумага над реакционной смесью становится малиновой | $NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t} NH_3 \uparrow + H_2O$ |
| Ca^{2+} | Na_2CO_3 | В растворе | Белый осадок | $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$ |
| | H_2SO_4 или Na_2SO_4 | В растворе | Белый осадок | $Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4 \downarrow$ |
| | | В пламени спиртовки | Карминово-красная окраска пламени | |
| Ba^{2+} | Na_2CO_3 | В растворе | Белый осадок | $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3 \downarrow$ |
| | H_2SO_4 или Na_2SO_4 | В растворе | Белый осадок | $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$ |
| | | В пламени спиртовки | Зелёная окраска пламени | |
| Fe^{2+} | NaOH | В растворе | Белый осадок с серозелёным оттенком | $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$ |
| Fe^{3+} | NaOH | В растворе | Бурый осадок | $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$ |
| Fe^{3+} | KNCS | В растворе | Красный раствор | $Fe^{3+} + 3NCS^- = Fe(CNS)_3$ |
| Na^+ | | В пламени спиртовки | Жёлтая окраска пламени | |
| K^+ | | В пламени спиртовки | Фиолетовая окраска пламени | |
| Li^+ | | В пламени спиртовки | Красная окраска пламени | |
| Sr^{2+} | | В пламени спиртовки | Красная окраска пламени | |

Качественные реакции на некоторые анионы

| Ион | Реактив | Условия проведения | Признак реакции | Уравнение в сокращённой ионной форме |
|---------------------|--|---|--|--|
| OH^- | Лакмус | В растворе | Синий раствор | $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ |
| | Метилоранж | В растворе | Жёлтый раствор | |
| | Фенолфталеин | В растворе | Малиновый раствор | |
| | Универсальная индикаторная бумага | Нанесение капли раствора на индикаторную бумагу | $\text{pH} > 7$ | |
| Cl^- | AgNO_3 | В растворе | Белый твёрдо-жистый осадок | $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ |
| Br^- | AgNO_3 | В растворе | Светло-жёлтый осадок | $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$ |
| I^- | AgNO_3 | В растворе | Жёлтый осадок | $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$ |
| F^- | CaCl_2 | В растворе | Белый осадок | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2 \downarrow$ |
| NO_3^- | Раскалённый углём | Твёрдая соль | Вспышка на угольке | $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$ |
| SO_4^{2-} | BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | В растворе | Белый осадок | $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ |
| CO_3^{2-} | HCl или другая кислота | В растворе | Газ | $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ |
| SiO_3^{2-} | HCl или другая кислота | В растворе | Студенистый белый осадок | $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ |
| PO_4^{3-} | AgNO_3 | В растворе (щелочная среда) | Жёлтый осадок, растворимый в азотной кислоте | $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ |

ОТВЕТЫ НА РАСЧЁТНЫЕ ЗАДАЧИ

Глава 1.

- § 1.** 5. 19; 1; 39; 227. 6. 33 дм³. 7. 25 %. 8. $3,2 \cdot 10^5$ т. 9. 250 тыс. т; 280 тыс. м³.
10. $9,03 \cdot 10^{22}$.
§ 2. 4. а) 17 и 60; б) 310 и 250. 6. а) 0,158; б) 0,201. 8. Хром. 9. 23,3 %. 10. 0,5 кг.
§ 3. 7. $0,393 > 0,324$. 8. Фосфор, фосфат калия. 10. 48,3 %.
§ 4. 3. 0,25 моль. 4. а) 33,6 дм³; б) 33,6 м³. 5. а) 60; 60 г/моль; 0,25 моль;
 $1,51 \cdot 10^{23}$ молекул; 14,29 см³; б) 27; 27 г/моль; 0,556 моль $3,34 \cdot 10^{23}$ атомов; 5,56 см³;
 в) 32; 32 г/моль; 0,47 моль; $2,82 \cdot 10^{23}$ молекул; 10,5 дм³; г) 71; 71 г/моль; 0,211 моль;
 $1,27 \cdot 10^{23}$ молекул; 4,73 дм³. 6. O₂ – 32 а. е. м.; $5,3 \cdot 10^{-23}$ г; $5,3 \cdot 10^{-26}$ кг; H₂O –
 18 а. е. м.; $2,99 \cdot 10^{-23}$ г; $2,99 \cdot 10^{-26}$ кг. 7. 248 г. 8. $9,03 \cdot 10^{22}$. 9. 360 г. 10. 35,3 %.
§ 5. 6. 8,1 г. 7. 2,93 м³ (н. у.). 8. 14,6 г. 9. а) Fe₃O₄; б) Ca(NO₃)₂; в) Cl₂O₇;
 г) Na₂SO₃. 10. 0,84 г CaO; 0,2 г MgO.
§ 6. 3. а) 8; б) 11; в) 2,4; г) 8,5. 4. NO, C₂H₆, CH₂O. 6. 350 м³; 1667 м³. 7. 120 м³.
 8. 5,35. 9. C₄H₁₀. 10. C₂H₆O.

Глава 2.

- § 7.** 7. 9 разновидностей. 9. 63,56. 10. 12,011.
§ 8. 8. $2,64 \cdot 10^{20}$. 9. $^{17}_8\text{O}$. 10. а) $1,95 \cdot 10^{13}$ Дж/моль; б) $8,30 \cdot 10^{13}$ Дж/кг.
§ 9. 9. $3,61 \cdot 10^{23}$. 10. Ca.
§ 10. 9. 19,8 г.
§ 11. 10. Объём HCl в 2,147 раза меньше объёма NH₃.
§ 12. 9. 9,2. 10. Se.

Глава 3.

- § 13.** 9. $1,44 \cdot 10^{25}$. 10. 415,5 кДж/моль.
§ 14. 10. 22 кДж.
§ 15. 10. +6.
§ 16. 8. 1,25 кг; 2,5 кг Bi; 1,25 кг Sn. 9. $n(\text{Sn}) : n(\text{Pb}) : n(\text{Bi}) : n(\text{Cd}) = 1,00 : 1,15 : 2,28 : 1,07$. 10. $4,8 \cdot 10^{22}$.
§ 17. 9. 50,9 моль. 10. CH₃OH.

Глава 4.

- § 18.** 10. 0,3 моль; $1,81 \cdot 10^{23}$.

§ 19. 2. 13 кДж. 3. CaO, 116 кДж. 4. 2,24 дм³. 5. 176 кДж. 6. $Q = 3510$ кДж. 7. 32,8 и 45,1 кДж/г. 8. 0,28 моль. 9. $2\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} = 4\text{Ag}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} - 62$ кДж. 10. 204,4 кДж.

§ 20. 7. а) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/(дм³ · с); б) $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(дм³ · с). 8. $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/(дм³ · с). 9. Увеличится на 0,03 моль/дм³. 10. $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³ · с); $\Delta c(\text{CO}) = -0,02$ моль/дм³, $\Delta c(\text{CO}_2) = 0,02$ моль/дм³.

- § 21.** 9. 3,8 моль/дм³. 10. 2,22 моль/(дм³ · с).

- § 22.** 10. 0,015 моль/дм³, 0,0175 моль/дм³.

Глава 5.

- § 23.** 4. а) KNO₃, KCl; б) NaCl; в) HCl, SO₂, NH₃. 7. 44,4 %. 8. 31,6 г. 9. +132 г.
10. Уменьшится на 62,8 г; 82,8 дм³.

- § 24.** **2.** 10 %. **3.** 180 г, 19 820 см³. **4.** а) 0,3 моль/дм³, б) 0,3 моль/дм³. **5.** 4,76 %. **6.** 1,38 %. **7.** 50 %, 7,1 моль/дм³. **8.** 91,3 см³, 10,2 моль/дм³. **9.** 131,7 см³. **10.** 23,0 %.
§ 25. **7.** $5,4 \cdot 10^{24}$. **8.** 0,06 моль. **9.** $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. **10.** 0,0655 моль/дм³.
§ 26. **2.** <7. **5.** а) 4, б) 1. **6.** 11. **7.** а) 10^{-12} моль/дм³; б) 10^{-9} моль/дм³; в) 10^{-6} моль/дм³; г) 10^{-2} моль/дм³; д) 1 моль/дм³. pH = 2 соответствует $c(\text{HCl}) = 10^{-2}$ моль/дм³, pH = 14 соответствует $c(\text{KOH}) = 1$ моль/дм³. **8.** 10^{-4} моль/дм³. **10.** 28,6 %. 3.
§ 27. **1.** F⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻. **6.** 4,26 г из 1 дм³. **7.** 250 г. **8.** 3020 г. **9.** 40,8 г, 22,2 см³. **10.** 93,2 г; 338,6 г; 30,2 %.

Глава 6.

- § 28.** **6.** 112,5 кг. **10.** Cl₂.
§ 29. **5.** 269 дм³. **8.** 10,8 МДж. **9.** Ca. **10.** 60 г.
§ 30. **3.** 2,45. **4.** 211 моль. **6.** 1,57 %. **8.** 15,8 м³. **9.** KClO₃.
§ 31. **4.** 6,0 г. **5.** 38,3 дм³ (н. у.). **9.** 35 %. **10.** 1,6 г.
§ 32. **4.** 112 г. **7.** а) 40 дм³; б) 310 м³ (н. у.). **8.** 13,4 дм³ (н. у.). **10.** 75 %.
§ 33. **8.** 0,453 %. **9.** 0,2 моль/дм³. **10.** 3,69 %.
§ 34. **3.** а) 2,86 г/дм³; б) 32; в) 2,21. **6.** 6,72 дм³ (н. у.). **8.** 2,24 дм³ (н. у.).
10. 26,7 %.
§ 35. **6.** 7 %. **9.** 8808 г. **10.** 9 г.
§ 36. **6.** Ca₃N₂. **8.** 1,14 т. **10.** 13,6 %.
§ 37. **3.** 8,5; 0,586. **6.** 2,24 дм³. **7.** NH₄HSO₄. **10.** 80 %.
§ 38. **7.** 22,4 г. **10.** 4,34 см³.
§ 39. **5.** 24,3 МДж. **9.** 18 г P₂O₅; 482 г воды. **10.** 4,3 м³ (н. у.); 3,16 кг.
§ 40. **5.** а) 35 % и 47 %; б) 63 % и 68 %. **6.** ω(N) = 12 %; ω(P₂O₅) = 62 %. **7.** 1,14 т.
9. 77 кг. **10.** CaHPO₄ · 2H₂O.
§ 41. **5.** 7,5 м³. **6.** 12,6 МДж. **10.** 2,52 г NaHCO₃; 0,53 г Na₂CO₃.
§ 42. **6.** 22,2 кг; 20,9 кг; 75,3 кг. **10.** 226 дм³.

Глава 7.

- § 43.** **8.** Сталь. **9.** 30 г; $7,53 \cdot 10^{23}$. **10.** Cr.
§ 44. **6.** 448 см³. **9.** 9,42 дм³. **10.** 16,8 г Fe, 19,2 г Cu.
§ 45. **5.** 34,8 %; 57,7 %. **7.** 20 408 телефонов. **10.** 1,85 т.
§ 46. **5.** 107 г. **9.** 561 г NaOH; 157 дм³ Cl₂. **10.** 6,2 кг.
§ 47. **2.** 25,1 кДж. **8.** 42,4 кг.
§ 48. **5.** 16,8 дм³. **8.** 0,05 моль/дм³. **9.** а) 4,02 г; б) 0,36 г; в) 19,17 г.
§ 49. **6.** 30,4 г. **9.** 10,12 г. **10.** 92,5 %.
§ 50. **4.** 3,36 дм³. **7.** 20,1 %. **9.** 2,6 %.

Глава 8.

- § 51.** **8.** 186 см³. **9.** ω(H₃PO₄) = 7,7 %, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,8$ моль/дм³.
10. $m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) : m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) : m(\text{KCl}) = 4 : 3 : 14$.
§ 52. **9.** $1,09 \cdot 10^9$ дм³; $1,09 \cdot 10^9$ дм³.
10. ≈ 400 кг раствора (NH₄)₂CO₃; ≈ 600 кг раствора NH₄NO₃; ω(N) ≈ 3 %.
§ 53. **9.** $3,9 \cdot 10^{-4}$ %. **10.** Да.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Глава I. Основные понятия и законы химии | 5 |
| § 1. Химия. Вещество, химический элемент, атом..... | 5 |
| § 2. Простые и сложные вещества. Вещества молекулярного и немолекулярного строения..... | 11 |
| § 3. Основные классы неорганических соединений | 15 |
| § 4. Количественные характеристики вещества | 21 |
| § 5. Основные законы химии. Закон постоянства состава вещества. Закон сохранения массы веществ | 26 |
| § 6. Закон Авогадро как один из основных законов химии | 31 |
| Глава II. Строение атома и периодический закон | 36 |
| § 7. Строение атома | 36 |
| § 8. Явление радиоактивности | 42 |
| § 9. Состояние электрона в атоме | 47 |
| § 10. Периодический закон в свете теории строения атома..... | 52 |
| § 11. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов и образуемых ими веществ..... | 57 |
| § 12. Значение периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева для развития науки | 65 |
| Глава III. Химическая связь и строение вещества..... | 69 |
| § 13. Природа и типы химической связи | 69 |
| § 14. Свойства химических связей..... Лабораторный опыт 1..... | 77 |
| § 15. Валентность и степень окисления..... | 83 |
| § 16. Типы кристаллических структур | 88 |
| § 17. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь | 93 |
| Глава IV. Химические реакции | 99 |
| § 18. Классификация и общие характеристики химических реакций | 99 |
| § 19. Тепловые эффекты химических реакций | 106 |
| § 20. Скорость химических реакций | 111 |
| § 21. Факторы, влияющие на скорость химических реакций | 115 |
| Лабораторный опыт 2..... | 119 |
| § 22. Химическое равновесие | 120 |
| Практическая работа 1..... | 125 |
| Глава V. Химия растворов..... | 126 |
| § 23. Растворение как физико-химический процесс | 126 |
| § 24. Приготовление растворов | 133 |
| § 25. Электролитическая диссоциация веществ в растворах..... | 137 |
| § 26. Понятие о водородном показателе (рН) раствора | 142 |
| Лабораторный опыт 3..... | 146 |
| § 27. Химические свойства кислот, оснований, солей в свете теории электролитической диссоциации | 146 |
| Практическая работа 2..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| Глава VI. Неметаллы | 153 |
| § 28. Общая характеристика неметаллов | 153 |
| § 29. Водород | 158 |
| Лабораторный опыт 4 | 164 |
| § 30. Галогены | 164 |
| § 31. Соединения галогенов | 170 |
| § 32. Элементы VIA-группы. Кислород и сера | 176 |
| § 33. Водородные соединения кислорода и серы | 182 |
| § 34. Кислородные соединения серы | 186 |
| § 35. Серная кислота | 190 |
| Лабораторный опыт 5 | 197 |
| § 36. Элементы VA-группы. Азот и фосфор | 197 |
| § 37. Аммиак | 202 |
| Лабораторный опыт 6 | 207 |
| § 38. Азотная кислота | 207 |
| § 39. Кислородсодержащие соединения фосфора | 212 |
| § 40. Важнейшие минеральные удобрения | 216 |
| § 41. Элементы IVA-группы. Углерод и кремний | 221 |
| § 42. Угольная и кремниевая кислоты, их соли | 228 |
| Практическая работа 3 | 232 |
| Глава VII. Металлы | 233 |
| § 43. Металлы. Общая характеристика | 233 |
| § 44. Общие химические свойства металлов | 239 |
| Лабораторный опыт 7 | 243 |
| § 45. Общие способы получения металлов | 244 |
| § 46. Щелочные металлы | 250 |
| § 47. Металлы IIА-группы периодической системы | 256 |
| Лабораторный опыт 8 | 263 |
| § 48. Алюминий и его соединения | 264 |
| Лабораторный опыт 9 | 269 |
| § 49. Железо и его соединения | 269 |
| § 50. Важнейшие соединения железа | 274 |
| Практическая работа 4 | 278 |
| Глава VIII. Химические вещества в жизни и деятельности человека | 279 |
| § 51. Роль химии в развитии цивилизации | 279 |
| § 52. Химическая промышленность Республики Беларусь в интересах устойчивого развития страны | 283 |
| § 53. Охрана окружающей среды от вредного воздействия химических веществ. «Зелёная химия» | 290 |
| Приложения | 295 |
| Ответы на расчётные задачи | 300 |

(Название учреждения образования)

| Учебный год | Имя и фамилия учащегося | Состояние учебного пособия при получении | Оценка учащемуся за пользование учебным пособием |
|-------------|-------------------------|--|--|
| 20 / | | | |
| 20 / | | | |
| 20 / | | | |
| 20 / | | | |
| 20 / | | | |

Учебное издание

**Мычко Дмитрий Иванович
Прохоревич Константин Николаевич
Борушко Ирина Ивановна**

Химия

Учебное пособие для 11 класса учреждений общего среднего образования
с русским языком обучения
(с электронным приложением для повышенного уровня)

Редактор *O. B. Миненкова*

Художник обложки *E. Ю. Сорока, К. К. Шестовский*

Художественные редакторы *O. B. Коневего, E. B. Максимова,
O. B. Миненкова*

K. H. Лисецкий

K. H. Лисецкого, L. I. Шитъко

K. H. Лисецкого

A. B. Афанасенко

Технический редактор

Правка компьютерного набора

Компьютерная вёрстка

Корректор

Подписано в печать 9.03.2021. Формат 70×90¹/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 22,23. Уч.-изд. л. 17,0 + 28,5 эл. прил. (17,0 баз. + 11,5 пов.).

Тираж 117 516 экз. Заказ

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Адукацыя і выхаванне”».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/19 от 02.08.2013.
Ул. Будённого, 21, 220070, г. Минск.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Белорусский Дом печати”»

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/102 от 01.04.2014.
Просп. Независимости, 79, 220013, г. Минск.

Правообладатель Адукацыя і выхаванне