

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский государственный аграрно-технологический университет
имени академика Д.Н. Прянишникова»**

О.С. Кудряшова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский государственный аграрно-технологический университет
имени академика Д.Н. Прянишникова»

О.С. Кудряшова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Пермь
ИТЦ «Трокрость»
2023

УДК 544+546
ББК 24.1
К 88

Рецензенты:

А.А. Кетов, доктор технических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ).

Н.С. Кистанова, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ФГАОУ ВО «Пермский национально исследовательский университет» (ПГНИУ).

К 88 Кудряшова, О.С.

Общая и неорганическая химия : учебное пособие / О.С. Кудряшова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова» – Пермь : ИПЦ «Прокрость», 2023. – 224 с. : ил. ; 29 см. – Библиогр.: с. 224. – 30 экз. – ISBN 978-5-94279-597-9. – Текст : непосредственный.

В учебном пособии на современном уровне рассмотрены основные понятия и законы химии: строение вещества, периодическая система Д.И. Менделеева, химическая связь, важнейшие положения химической термодинамики и химической кинетики, растворы электролитов и неэлектролитов, комплексные соединения, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы. Химия элементов изложена на основе периодического закона Д.И. Менделеева.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса дисциплины «Общая и неорганическая химия» для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология, также может быть рекомендовано для следующих направлений подготовки: 05.03.06 Экология и природопользование, 06.03.01. Биология, 06.03.02 Почвоведение, 35.03.03 Агрехимия и агропочвоведение в процессе изучения дисциплин «Общая химия», «Химия».

**УДК 544+546
ББК 24.1**

Утверждено в качестве учебного пособия Методическим советом ФГБОУ ВО Пермский ГАТУ (протокол № 11 от 03 мая 2023 г.).

ISBN 978-5-94279-597-9

© ИПЦ «Прокрость», 2023
© Кудряшова О.С., 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1. Строение атома.....	8
Вопросы для самоконтроля.....	13
2. Периодический закон и периодическая таблица Д.И. Менделеева..	14
Вопросы для самоконтроля.....	19
3. Классы химических соединений.....	20
3.1. Оксиды и их классификация.....	20
3.2. Классификация кислот.....	22
3.3. Классификация оснований.....	26
3.4. Классификация солей.....	29
Вопросы для самоконтроля.....	34
4. Химическая связь и строение молекул.....	35
4.1. Кристаллы: ионные, металлические, молекулярные, атомные	42
Вопросы для самоконтроля.....	46
5. Основы химической термодинамики.....	47
5.1. Законы термодинамики.....	50
5.2. Пример решения задачи.....	52
5.3. Использование термодинамических параметров в химии.....	56
Вопросы для самоконтроля.....	56
6. Химическая кинетика и катализ.....	57
6.1. Влияние температуры на скорость реакции.....	63
6.2. Кинетика гетерогенных химических реакций.....	65
6.3. Каталитические процессы.....	65
Вопросы для самоконтроля.....	68
7. Химическое равновесие.....	69
7.1. Влияние температуры на положение равновесия.....	73
7.2. Гетерогенные равновесия.....	74
Вопросы для самоконтроля.....	76
8. Растворы.....	77
8.1. Значение растворов в жизнедеятельности организмов.....	78
8.2. Физические и химические свойства воды.....	79
8.3. Жесткость воды и способы ее устранения.....	82
8.4. Водородный показатель.....	83
8.5. Растворимость веществ.....	84
8.6. Способы выражения концентрации растворов.....	86
8.7. Термодинамика процесса растворения.....	88
8.8. Диффузия и осмос в растворах.....	90
8.9. Теория электролитической диссоциации.....	92
8.10. Ионные реакции в растворах.....	94
8.11. Гидролиз солей.....	96
8.12. Произведение растворимости (ПР).....	100
8.13. Условия образования и растворения осадка.....	100
8.14. Буферные растворы.....	101
Вопросы для самоконтроля.....	104

9. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические системы.....	105
9.1. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов.....	106
9.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	107
9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	108
9.4. Примеры реакций окисления-восстановления.....	109
9.5. Электрохимический ряд активности металлов.....	111
9.6. Прогнозирование направления окислительно-восстановительной реакции.....	112
9.7. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.....	113
9.8. Гальванический элемент.....	113
9.9. Классификация гальванических элементов.....	116
9.10. Классификация электродов.....	118
9.11. Коррозия металлов.....	122
9.12. Защита от коррозии.....	126
9.13. Электролиз.....	128
Вопросы для самоконтроля.....	132
10. Комплексные соединения.....	133
10.1. Основные термины.....	134
10.2. Номенклатура.....	135
10.3. Типы комплексных соединений.....	136
10.4. Изомерия координационных соединений.....	137
10.5. Образование химических связей в комплексных соединениях	140
10.6. Диссоциация комплексных соединений в растворах.....	142
10.7. Реакции в растворах комплексных соединений.....	145
10.8. Применение комплексных соединений.....	146
Вопросы для самоконтроля.....	146
11. Химия неметаллов.....	147
11.1. Строение, свойства и соединения неметаллов.....	147
11.2. Состав и свойства простых веществ-неметаллов.....	148
11.3. Химические свойства неметаллов.....	149
11.4. Виды соединений неметаллов.....	151
11.5. Галогены.....	151
11.5.1. Химические свойства галогенов.....	152
11.5.2. Биологическое значение и применение галогенов.....	153
11.6. Халькогены.....	154
11.6.1. Биологическая роль халькогенов.....	157
11.6.2. Химические свойства соединений кислорода.....	157
11.6.3. Круговорот кислорода в природе.....	160
11.6.4. Биологическая роль кислорода.....	161
11.6.5. Сера: свойства, соединения, применение.....	162
11.7. Общая характеристика элементов подгруппы азота.....	164

11.7.1. Химические свойства соединений азота.....	166
11.7.2. Круговорот азота в природе.....	169
11.7.3. Химические свойства соединений фосфора.....	171
11.7.4. Круговорот фосфора в природе.....	173
11.7.5 Биологическая роль азота и фосфора.....	174
11.8. Общая характеристика подгруппы углерода.....	177
11.8.1. Химические свойства углерода и его соединений.....	177
11.8.2. Химические свойства кремния и его соединений.....	179
11.8.3. Биологическая роль углерода и кремния.....	181
Вопросы для самоконтроля.....	182
12. Химия металлов.....	183
12.1. Общая характеристика элементов-металлов.....	184
12.2. Физические свойства металлов.....	186
12.3. Химические свойства металлов.....	187
12.4. Характеристика металлов главной подгруппы I группы.....	189
12.4.1. Химические свойства металлов.....	189
12.4.2. Получение металлов.....	190
12.4.3. Соединения металлов.....	190
12.4.4. Биологическая роль щелочных металлов.....	191
12.5. Характеристика элементов главной подгруппы II группы.....	194
12.5.1. Получение металлов.....	194
12.5.2. Физические и химические свойства металлов.....	195
12.5.3. Биологическая роль металлов.....	196
12.6. Характеристика элементов главной подгруппы III группы на примере алюминия.....	197
12.6.1. Химические свойства алюминия.....	198
12.6.2. Свойства оксида и гидроксида алюминия.....	198
12.6.3. Получение и применение алюминия.....	199
12.6.4. Биологическая роль алюминия.....	199
12.7. Переходные металлы.....	200
12.7.1. Железо.....	201
12.7.2. Хром.....	206
12.7.3. Медь.....	209
12.7.4. Цинк.....	211
12.8. Понятие о сплавах.....	213
12.9. Биологическая роль химических элементов и минеральных веществ.....	214
Вопросы для самоконтроля.....	217
Заключение.....	219
Глоссарий.....	220
Библиографический список.....	224

ВВЕДЕНИЕ

Химия (от арабского **كيميا** произошедшего, предположительно, от египетского слова кемет (чёрный), откуда возникло также название Египта, чернозёма и свинца; другие варианты: древнегреческие **χυμος** – сок, эссенция, влага, вкус, **χυμα** – сплав (металлов), литьё, поток, **χυμεισис** – смешивание) – *одна из важнейших и обширных областей естествознания, наука о веществах, их составе и строении, их свойствах, зависящих от состава и строения, их превращениях, ведущих к изменению состава – химических реакциях, а также о законах и закономерностях, которым эти превращения подчиняются.* Поскольку все вещества состоят из атомов, которые благодаря химическим связям способны формировать молекулы, то химия занимается, прежде всего, рассмотрением перечисленных выше задач на атомно-молекулярном уровне, т. е. на уровне химических элементов и их соединений. Химия имеет связи с физикой и биологией, пограничные области изучаются квантовой химией, химической физикой, физической химией, геохимией, биохимией и другими науками. К химическим относят такие явления, при которых одни вещества превращаются в другие. Химические явления называют иначе химическими реакциями. Физические явления не сопровождаются превращением одних веществ в другие.

Сейчас, когда население земного шара достигло 7,8 миллиардов, трудно представить, как можно было бы прокормить, защитить от болезней, одеть и согреть в холодное время такое огромное количество людей, не используя синтетических материалов, лекарств, искусственных удобрений, продуктов переработки нефти, угля, газа, древесины, различных руд. Не менее важны и многие вещи, которые украшают нашу жизнь, делают ее легкой и удобной. Это современные воздушные лайнеры из новейших материалов, живые краски кино и телевидения, искусственные беговые дорожки стадионов, яркие цвета легкой и удобной одежды, прекрасные ароматы духов и шампуней. И многое, многое другое, что, так или иначе, связано с химией.

К сожалению, неконтролируемый рост потребления во многих странах породил немало проблем. Природа испытывает непосильные нагрузки, которые создает человек. Чтобы избежать в будущем неприятностей, нужно искать способы так производить нужные вещества, чтобы не разрушать окружающую среду. Придумывать способы безотходного производства, разумно использовать не возобновляемые источники сырья, перерабатывать отходы промышленности и жизнедеятельности.

Но это лишь одна – прикладная сторона химии. Еще более интересна ее роль в познании окружающего мира. Нашу планету можно сравнить с могучей «химической машиной». На Земле постоянно происходят сложнейшие химические превращения. Почему содержание кислорода в атмосфере Земли сохраняется неизменным (причем с точностью до процента!) последние полмиллиарда лет? Принято считать, что на Земле кислород продуцируют зеленые растения, но ведь в разные эпохи существования планеты растительный мир Земли менялся разительно! Ученым удалось выяснить, что при повышении доли кислорода в атмосфере всего на 3% лесные пожары опустошили бы сушу (в этом случае горит даже мокрая трава и лес под дождем!). Таких катастроф на Земле пока не происходило. Но где он – этот таинственный регулятор состава атмосферы? Будет ли повышаться содержание в атмосфере углекислого газа или тот же регулятор справится с ним? Не может ли человек своими неосторожными действиями поломать этот регулятор? Это лишь малая часть вопросов, на которые современная химия в содружестве с физикой и биологией упорно ищет ответы.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Атомы не сразу вошли в научный обиход, хотя само слово появилось еще в сочинениях древнегреческих философов. В переводе с греческого оно означает неделимый. Философы объясняли окружающий мир доступными средствами, среди которых не было современных приборов, но были наблюдательность и логика. Чисто логическим путем можно прийти к выводу, что дробление вещества не может происходить бесконечно. В конце концов должна остаться некая мельчайшая и неделимая крупинка вещества или атом вещества. Если бы таких неделимых крупинок не оставалось, то любую вещь можно было бы уничтожить до конца. А раз так, то новые вещи (и даже животные, растения) создавались бы из ничего. По мнению древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, это противоречило бы здравому смыслу. О том, каким образом атомы соединяются в более крупные физические тела, люди того времени не имели представления. Было много и других неясностей, поэтому учение об атомах практически не развивалось долгие два тысячелетия.

Атом – частица вещества микроскопических размеров и массы, наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атом состоит из атомного **ядра** и **электронов**. Ядро, несущее почти всю (более чем 99,9 %) массу атома, состоит из положительно заряженных **протонов** и незаряженных **нейтронов**, связанных между собой при помощи сильного взаимодействия. Атомы классифицируются по количеству протонов и нейтронов в ядре: число протонов Z соответствует порядковому номеру атома в периодической системе Д.И. Менделеева и определяет его



Нильс Бор

Датский физик-теоретик и общественный деятель, один из создателей современной физики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1922)

принадлежность к некоторому химическому элементу, а число нейтронов N – определённому изотопу этого элемента. Число Z также определяет суммарный положительный электрический заряд атомного ядра и число электронов в нейтральном атоме, задающее его размер. **Массовое число атома A** можно найти по формуле: $A = Z + N$, где Z – порядковый номер элемента в периодической системе (равный числу протонов), N – число нейтронов.

Далее речь пойдет о моделях электронной оболочки атома. Важно понимать, что речь идет именно о моделях. Реальные атомы более сложны и о них известно далеко не все. Однако современ-

ная теоретическая модель электронного строения атома позволяет успешно объяснить и даже предсказать многие свойства химических элементов, поэтому широко используется в естественных науках. Рассмотрим более подробно планетарную модель, которую предложил Н. Бор.

I постулат (условие квантования орбит).

Электрон в атоме может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным стационарным круговым орбитам. При движении по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии. Электронные орбиты (уровни) в модели Бора обозначаются целыми числами 1, 2, 3, ... n, начиная от ближайшей к ядру. В более сложных атомах уровни состоят из близких по энергии подуровней.

Этот постулат накладывает определенные ограничения на разрешенные классической физикой формы движения. По теории классической физики электрон, движущийся по замкнутой орбите, должен двигаться по спирали и, в конечном итоге, упасть на ядро, потратив энергию на создание электромагнитного поля. Время жизни атома в таком случае составляло бы примерно 10^8 секунды. Но в реальности всё не так. Квантовое состояние электрона – это состояние с определенным значением энергии, которой обладает электрон. I постулат называют условием квантования орбит.

II постулат.

При переходе электрона с первой орбиты на более высокую орбиту ($n > 1$) поглощается квант световой энергии. Этот переход называется возбуждением электрона. При переходе электрона с высокого уровня на более низкий ($n > 1$ на $n = 1$) происходит выделение кванта световой энергии.

Кванты света могут обладать различной энергией. Эти кванты мы воспринимаем как цвета, в зависимости от энергии, которой они обладают. Например, кванты синего цвета отличаются большей энергией и меньшей длиной волны, тогда как у фотонов красного цвета энергия ниже, а длина волны больше. Белый свет Солнца содержит все цвета видимого диапазона.

Теория Бора экспериментально подтверждена в 1913 г. Дж. Франком и Г. Герцем.

Достоинства теории Бора:

- объяснила дискретность энергетических состояний водородоподобных атомов;
- теория Бора подошла к объяснению внутриатомных процессов с принципиально новых позиций, стала первой полуквантовой теорией атома;
- эвристическое значение теории Бора состоит в смелом предположении о существовании стационарных состояний и скачкообразных пере-

ходов между ними. Эти положения позднее были распространены и на другие микросистемы.

Недостатки теории Бора:

- не смогла объяснить интенсивность спектральных линий.
- справедлива только для водородоподобных атомов и не работает для атомов, следующих за ним в таблице Менделеева.



Эрвин Шредингер
Австрийский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике (1933)

Теория Бора логически противоречива: не является ни классической, ни квантовой. В системе двух уравнений, лежащих в её основе, одно – уравнение движения электрона – классическое, другое – уравнение квантования орбит – квантовое. Теория Бора являлась недостаточно последовательной и общей. Поэтому была заменена современной квантовой механикой, основанной на более общих и непротиворечивых исходных положениях. Сейчас известно, что постулаты Бора являются следствиями более общих квантовых законов. Но правила квантования широко используются как приближенные соотношения: их точность часто бывает очень высокой.

В 20-е годы прошлого века на смену модели Бора пришла **волновая модель электронной оболочки атома**, которую предложил австрийский физик **Э. Шредингер**. К этому времени экспериментально установлено, что электрон имеет свойства не только частицы, но и волны.



Вернер Гейзенберг
Немецкий физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике (1932)

Э. Шредингер применил к электрону волне математические уравнения, описывающие движение волны в трехмерном пространстве. Однако с помощью этих уравнений рассчитывается не траектория движения электрона внутри атома, а *вероятность* найти электрон-волну в той или иной точке пространства вокруг ядра. Общее у волновой модели Шредингера и планетарной модели Бора в том, что электроны в атоме существуют на определенных уровнях, подуровнях и орбиталях. В остальном эти модели не похожи друг на друга. В волновой модели орбиталь – это пространство около ядра, в котором можно обнаружить заселивший ее электрон с ве-

роятностью 95%. За пределами этого пространства вероятность встретить такой электрон меньше 5%.

Почему вообще пришлось вводить такое понятие, как вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства около ядра? Немецкий физик **В. Гейзенберг** сформулировал **принцип неопределенности**, который говорит о том, что не следует пытаться вычислить точную траекторию электрона вокруг ядра. Можно лишь указать *вероятность* нахождения электрона в том или ином участке пространства около ядра в любой момент времени. Эта вероятность поддается вычислению с помощью математических методов.

В волновой модели существуют орбитали разных видов: s-орбитали (сферической формы), p-орбитали (похожие на веретено или на объемные восьмерки), а также d- и f-орбитали еще более сложной формы (рис. 1). Во всех моделях атома электроны называют s-, p-, d- и f-электронами в зависимости от подуровня, на котором они находятся. s-подуровень состоит из *одной* орбитали (на ней 2 электрона), p-подуровень – из *трех* орбиталей (на ней 6 электронов, по два на каждую орбиталь). d-подуровень в обычных условиях (без внешнего поля) состоит из *пяти* орбиталей с одинаковой энергией, а f-подуровень – из *семи*.

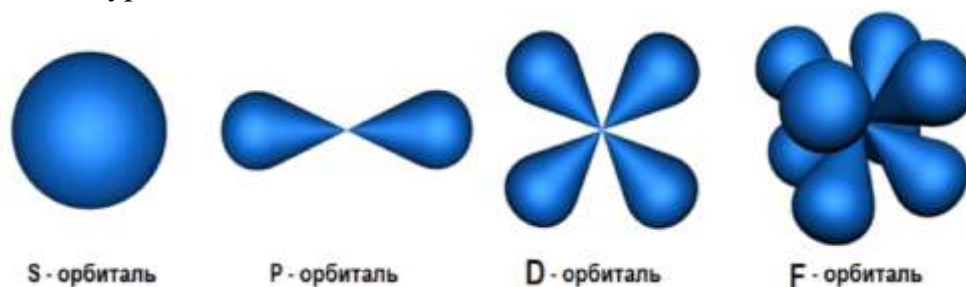


Рис. 1. Области вероятности существования электронов

Для проведения расчетов требовалось описывать состояние электрона в атоме, т.е. указывать его точный «адрес» в электронной оболочке (точнее – в *модели* электронной оболочки) с помощью *квантовых чисел*. Уровень обозначается числом *n*, которое называется *главным квантовым числом* и может принимать только целые значения.

Для подуровней введено *вспомогательное квантовое число l*: $l = 0$ – это s-подуровень, $l = 1$ – это p-подуровень, $l = 2$ – это d-подуровень, $l = 3$ – это f-подуровень.

Поскольку орбитали атома становятся «видны» только в *магнитном* поле, очередное квантовое число назвали *магнитным квантовым числом m*. Это квантовое число принимает значения от $-l$ до $+l$, то есть имеет ровно столько значений, сколько орбиталей существует на каждом подуровне. Например, в значении $l = 2$ «скрыты» пять орбиталей d-подуровня: -2, -1, 0,

+1, +2. Значение $l = 1$ дает три орбитали р-подуровня: -1, 0, +1. А при $l = 0$ орбиталь на s-подуровне только одна. Нетрудно вычислить, что в значении $l = 3$ «зашифрованы» семь орбиталей f-подуровня: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3.

Последнее квантовое число, которое потребовалось для описания электрона в атоме, называется *спиновым квантовым числом s*. Спиновое квантовое число может принимать только два значения: +1/2 и -1/2. Спин (по-английски – веретено), можно представить как вращение заряда электрона вокруг собственной оси по или против часовой стрелки. Спин связан с движением заряда *внутри* самого электрона и не зависит от перемещения электрона в трехмерном пространстве. Важно понимать, что существует некое фундаментальное различие между электронами, которое позволяет им существовать на одной орбитали в состоянии с одинаковой энергией, несмотря на сильнейшее отталкивание одноименных зарядов этих электронов.

Каждый электрон в атоме имеет свой собственный «адрес», записанный набором из четырех квантовых чисел. Например, если два электрона находятся на одном и том же уровне (имеют одинаковое число n), и даже на одном подуровне (например, р-подуровне), то они обязательно расположатся на разных орбиталях, то есть будут отличаться числом m . А если орбитали уже полностью заполнены, то два находящиеся на них электрона обязательно должны отличаться друг от друга спиновым квантовым числом s .

Теперь можно дать формулировку принципа или запрета Паули: *никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором всех четырех квантовых чисел n, l, m, s .*

При составлении электронных формул используется правило Хунда, определяющее порядок заполнения орбиталей определённого подслоя: *суммарное значение спинового квантового числа электронов данного подслоя должно быть максимальным.* Это означает, что в каждой из орбиталей подслоя заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон. При этом на одной орбитали находятся два электрона со спинами противоположного знака, которые спариваются (образуют двухэлектронное облако) и, в результате, суммарный спин орбитали становится равным нулю.

Энергетическую последовательность атомных орбиталей описывает эмпирическое правило суммы двух первых квантовых чисел, разработанное в 1951 г. В.М. Клечковским:

- *заполнение подуровней происходит в порядке возрастания суммы $n+l$;*
- *при одинаковой сумме $n+l$ первым заполняется подуровень с меньшим значением n .*

Три важных составляющих современной электронной модели атома: принцип минимума энергии, правило Хунда, запрет Паули вместе с четырьмя квантовыми числами позволяют описывать электронную оболочку атома элемента, исходя лишь из порядкового номера этого элемента в таблице Д.И.Менделеева.

Современная электронная модель атома объясняет такие сложные явления, как возникновение химической связи, образование молекул, их пространственная форма, существование ионов и т.д. Она позволяет предсказывать многие химические свойства элементов и их соединений. Периодический закон Д.И. Менделеева гармонично сочетается с современной моделью атома, хотя был сформулирован в то время, когда Планк, Резерфорд и Бор еще не начинали свою работу.

Вопросы для самоконтроля

1. Чему равно массовое число атома?
2. Атомы, какого элемента имеют электронную конфигурацию внешнего слоя: $4s^2 4p^5$?
3. Чему равно число нейтронов в атоме $^{31}_{15}\text{P}$?
4. Какие значения принимает орбитальное квантовое число для второго энергетического уровня?
5. Как обозначается подуровень, для которого $n = 4$ и $l = 0$?
6. Строение атома отражает электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$?
7. Определите химический элемент, атомное ядро которого содержит 33 протона и 42 нейтрона.
8. Какие значения принимает магнитное квантовое число для орбиталей р-подуровня?

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Химические свойства элемента определяются его внешней электронной оболочкой. Поскольку именно эти внешние электроны ответственны за образование связей с другими атомами, такие электроны называются валентными электронами. Выберем среди элементов те, которые имеют похожие валентные оболочки (табл. 1). Все эти элементы должны иметь сходные химические и физические свойства. Во-первых, они должны быть *одновалентными*, потому что могут отдавать с внешнего уровня только *один* электрон для образования *одной* пары электронов, поделенной с атомом какого-нибудь другого элемента.

Таблица 1

Одна из групп элементов с похожими валентными оболочками

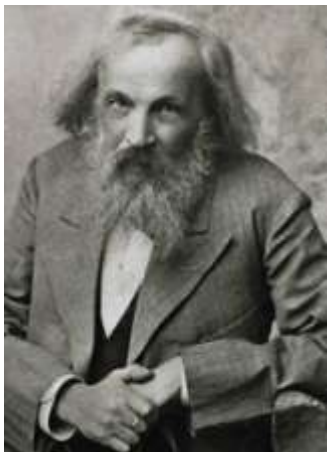
Элемент	Заряд ядра, Z	Валентная оболочка
H	1	$\dots 1s^1$
Li	3	$\dots 2s^1$
Na	11	$\dots 3s^1$
K	19	$\dots 4s^1$
Rb	37	$\dots 5s^1$
Cs	55	$\dots 6s^1$
Fr	87	$\dots 7s^1$

Во-вторых, все перечисленные элементы должны *отдавать* свой единственный внешний электрон в химических реакциях с другими атомами. Действительно, для них это самый быстрый путь приобретения завершённой электронной оболочки, подобной внешней оболочке одного из инертных газов. Например, металл натрия должен легко превращаться в ион натрия Na^+ : $\text{Na} (1s^1 2s^2 2p^6 3s^1) - 1e^- = \text{Na}^+ (1s^1 2s^2 2p^6)$ – оболочка инертного газа неона Ne. Таким образом, все перечисленные в табл. 1 элементы должны быть хорошими *восстановителями*, легко отдающими свои электроны окислителям. В своих соединениях с другими элементами они должны быть *одновалентными*, а в ионных соединениях существовать в виде *однозарядных положительных* ионов. Их степень окисления должна быть равна +1.

В-третьих, эти элементы должны быть *металлами*, потому что их атомы могут связываться между собой только *металлической связью*. Исключение должен составлять водород – ему до завершённой электронной оболочки $1s^2$ не хватает всего одного электрона, поэтому атом водорода образует с другим атомом водорода не металлическую, а обыкновенную ковалентную связь H:H.

Таким образом, несмотря на некоторые различия в свойствах, все элементы из табл.1 можно считать определенной *группой* схожих между собой элементов. Если Li ($Z=3$) и Na ($Z=11$) являются *однотипными* элементами, то что происходит при возрастании заряда ядра от 3 до 11? Какие свойства имеют элементы с $Z = 4, 5, 6, \dots 10$? Оказывается, свойства этих элементов меняются *постепенно*, по мере заполнения внешних электронных оболочек все возрастающим числом электронов, но до определенного предела. Элемент с зарядом ядра $Z=10$ (инертный газ неон) уже очень сильно отличается по своим свойствам от элемента Li, но буквально следующий за неоном элемент Na ($Z=11$) является химическим *аналогом* лития. Это явление легко объяснимо с точки зрения электронного строения атомов. Действительно, если электронные уровни заполняются от элемента к элементу *постепенно*, то рано или поздно электронные конфигурации внешних электронных оболочек должны *повторяться*. А раз так, то должны повторяться и химические особенности в поведении элементов.

Таким образом, в изменении свойств элементов наблюдается определенная *периодичность*, которая выражается в том, что по мере заполнения электронных оболочек *свойства элементов периодически повторяются*. Натрий и калий повторяют свойства лития, магний в чем-то повторяет свойства бериллия, хлор повторяет свойства фтора, а аргон – неона. Но, например, магний, хлор и аргон сильно отличаются друг от друга по химическим свойствам. Итак, от элемента к элементу их свойства меняются постепенно



Д.И. Менделеев
 Русский учёный-энциклопедист: химик, физико-химик, физик, метролог, экономист, технолог, геолог, метеоролог, нефтяник, педагог, воздухоплаватель, приборостроитель

от свойств активного металла до свойств инертного газа, но неизбежно периодически повторяются.

Этот фундаментальный закон природы открыт великим русским химиком Д.И. Менделеевым в 1869 году. Периодическая таблица элементов является графическим выражением Периодического закона (рис. 2). Современная формулировка Периодического закона: *Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с зарядом ядер их атомов.*

Горизонтальные строчки Периодической таблицы называются *периодами*, а вертикальные – *группами*. В группах собраны элементы с похожими химическими свойствами, а в периодах химические свойства постепенно изменяются.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

		ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
периоды	ряды									Символ элемента — Порядковый номер					
I	1	H 1,00787 Водород	Li 6,939 Литий	B 10,81 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,9984 Фтор	Ne 20,183 Неон	Na 22,98976 Натрий	He 4,0026 Гелий				
II	2	Be 9,0122 Бериллий	Mg 24,312 Магний	Al 26,9815 Алюминий	Si 28,086 Кремний	P 30,9738 Фосфор	S 32,064 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон	K 39,0983 Калий	Ca 40,078 Кальций				
III	3	Na 22,9898 Натрий	Ca 39,102 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,88 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Марганец	Fe 55,847 Железо	Co 58,9332 Кобальт	Ni 58,71 Никель				
IV	4	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,90 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Марганец	Fe 55,847 Железо	Co 58,9332 Кобальт	Ni 58,71 Никель				
	5	Cu 63,546 Медь	Zn 65,37 Цинк	Ga 69,72 Галлий	Ge 72,59 Германий	As 74,9216 Мышьяк	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон						
	6	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,905 Иттрий	Zr 91,22 Цирконий	Nb 92,906 Никобий	Mo 95,94 Молибден	Tc 98,906 Технеций	Ru 101,07 Рутений	Rh 102,905 Родий	Pd 106,4 Палладий				
V	7	Ag 107,868 Серебро	Cd 112,40 Кадмий	In 114,82 Индий	Sn 118,69 Олово	Sb 121,75 Сурьма	Te 127,60 Теллур	I 126,9044 Йод	Xe 131,30 Ксенон						
	8	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	La 138,905 Лантан	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,2 Рений	Os 190,2 Осмий	Ir 192,2 Иридий	Pt 195,09 Платина				
VI	9	Au 196,967 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,37 Таллий	Pb 207,19 Свинец	Bi 208,980 Висмут	Po 209 Полоний	At 210 Астат	Rn 222 Радон						
VII	10	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac [227] Актиний	Rf [261] Резерфордий	Db [262] Дубний	Sg [263] Сиборгий	Bh [264] Борий	Hs [265] Хассий	Mt [266] Мейтнерий					
		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄						
		RO₂	RO	R₂O₃	RH₄	RH₃	H₂R	HR							
		ЛАНТАНОИДЫ													
		АКТИНОИДЫ													
57	La 138,91 Лантан	Ce 140,12 Церий	Pr 140,907 Празеодим	Nd 144,24 Неодим	Pm [145] Прометий	Sm 150,35 Самарий	Eu 151,96 Европий	Gd 157,25 Гадолиний	Tb 158,925 Тербий	Dy 162,50 Диспрозий	Ho 164,930 Гольмий	Er 167,26 Эрбий	Tm 168,934 Иттербий	Yb 173,04 Йттербий	Lu 174,97 Лютеций
89	Ac [227] Актиний	Th 232,038 Торий	Pa [231] Протактиний	U 238,03 Уран	Np [237] Нептуний	Pu [242] Плутоний	Am [243] Америций	Cm [247] Кюрий	Bk [247] Берклий	Cf [249] Калифорний	Es [254] Эйнштейний	Fm [253] Фермий	Md [258] Менделеев	No [259] Нобелий	Lr [262] Лоренсий

Рис. 2. Периодическая таблица элементов

Номер периода, в котором находится элемент, совпадает с номером его валентной оболочки. Эта валентная оболочка постепенно заполняется от начала к концу периода. В этом заключается физический и химический смысл номера периода. Каждый период Периодической таблицы начинается активным металлом и заканчивается инертным газом.

Номер группы совпадает с числом валентных электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом заключается физический смысл номера группы. Подгруппы, в которых расположены s- и p-элементы, называют главными, а подгруппы с d-элементами – побочными подгруппами. Элементы побочных подгрупп (d-элементы) называют переходными элементами или переходными металлами (все d-элементы – металлы).

Заряд ядра Z совпадает с порядковым номером элемента в Периодической таблице.

Длинная форма Периодической таблицы рекомендована ИЮПАК (IUPAC) к использованию во всем мире в 1989 году. В ней нет подгрупп, а есть только группы. В длинной форме не восемь, а восемнадцать групп (и по правилам ИЮПАК они нумеруются не римскими, а арабскими цифрами). Десять d-элементов выделены в 10 самостоятельных групп. Вместе с двумя группами для s-элементов и шестью группами p-элементов общее количество групп составляет 18. В короткой форме таблицы только VIII групп – именно поэтому группы пришлось делить на подгруппы. Из-за большего числа групп в длинной форме таблицы ее периоды уже не нужно делить на ряды. Ряды существуют только в традиционной (короткой) форме таблицы Менделеева для того, чтобы поместить 18 элементов в VIII групп. Из-за d-элементов в короткой форме таблицы в каждом периоде (начиная с 3-го, где появляются d-элементы) – по два ряда. В длинной форме каждый период состоит только из одной строчки. Длинная форма таблицы имеет еще одно важное достоинство – с ее помощью легко восстановить в памяти последовательность заполнения электронами уровней и подуровней в атомах элементов: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f 6d, ...

Принципиальная новизна Периодического закона, открытого и сформулированного Д. И. Менделеевым заключается в следующем:

1. Установлена связь между несходными по своим свойствам элементами. Эта связь заключается в том, что свойства элементов плавно и примерно одинаково изменяются с возрастанием их атомного веса, а затем эти изменения периодически повторяются.

2. В тех случаях, когда создавалось впечатление, что в последовательности изменения свойств элементов не хватает какого-нибудь звена, в

Периодической таблице предусматривались пробелы, которые надо было заполнить еще не открытыми элементами. Мало того, Периодический закон позволял предсказывать свойства этих элементов (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление свойств, предсказанных Д.И. Менделеевым для еще не открытого элемента эка-силиция, со свойствами элемента германия

Свойство	Предсказано Д. И. Менделеевым для «эка-силиция» в 1870 г.	Определено для германия Ge, открытого в 1886 г.
Цвет, внешний вид	коричневый	светло-коричневый
Атомный вес	72	72,59
Плотность (г/см ³)	5,5	5,35
Формула оксида	XO ₂	GeO ₂
Формула хлорида	XCl ₄	GeCl ₄
Плотность хлорида (г/см ³)	1,9	1,84

Помимо глубокой фундаментальной связи между элементами Периодическая система отражает ряд полезных для изучения химии закономерностей:

а) закономерности, связанные с металлическими и неметаллическими свойствами элементов:

- при перемещении вдоль периода справа налево металлические свойства элементов усиливаются. В обратном направлении возрастают неметаллические;
- при перемещении сверху вниз вдоль групп усиливаются металлические свойства элементов.

б) закономерности, связанные с окислительно-восстановительными свойствами. Изменения электроотрицательности элементов:

- слева направо усиливаются окислительные свойства, а сверху вниз – восстановительные свойства элементов;
- электроотрицательность элементов возрастает слева направо, достигая максимума у галогенов;
- при перемещении сверху вниз по группам электроотрицательность уменьшается.

в) закономерности, связанные с размерами атомов:

- размеры атомных радиусов при перемещении слева направо вдоль периода уменьшаются;
- при перемещении сверху вниз атомные радиусы элементов растут, потому что заполнено больше электронных оболочек.

г) закономерности, связанные с валентностью элементов:

- элементы одной и той же подгруппы (в короткой форме таблицы) или группы (в длинной) имеют аналогичную конфигурацию внешних электронных оболочек и, следовательно, одинаковую валентность в соединениях с другими элементами;

- s-элементы имеют валентности, совпадающие с номером их группы (в любой форме таблицы);

- p-элементы имеют наибольшую возможную для них валентность, равную номеру группы в короткой форме Периодической таблицы. Кроме того, они могут иметь валентность, равную разности между числом 8 (октет) и номером их группы в короткой форме таблицы (этот номер совпадает с числом электронов на внешней оболочке);

- d-элементы обычно обнаруживают несколько разных валентностей, которые нельзя точно предсказать по номеру группы;

- не только элементы, но и многие их соединения – оксиды, гидриды, соединения с галогенами обнаруживают периодичность. Для каждой группы элементов можно записать формулы соединений, которые периодически «повторяются».

Вопросы для самоконтроля

1. Что лежит в основе современной классификации химических элементов?
2. Чем обусловлены металлические свойства химических элементов с точки зрения химии?
3. Каково положение металлов и неметаллов в периодической системе?
4. Некоторый элемент X образует иодид состава XI_3 . Какова формула соответствующего оксида данного элемента?
5. Чем, прежде всего, определяются химические свойства элемента?
6. Что происходит с металлическими свойствами химических элементов в ряду $Mg - Al - Au - Na - K$?
7. В чем заключается физический смысл порядкового номера химического элемента?
8. Что происходит с неметаллическими свойствами химических элементов в ряду $N - As - Te - Br - Cl$?

3. КЛАССЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация облегчает изучение веществ, поэтому вещества похожего состава объединяют в *классы*. Вещества, относящиеся к какому-либо одному классу, обязательно обладают какими-то общими, похожими химическими свойствами (рис. 3).

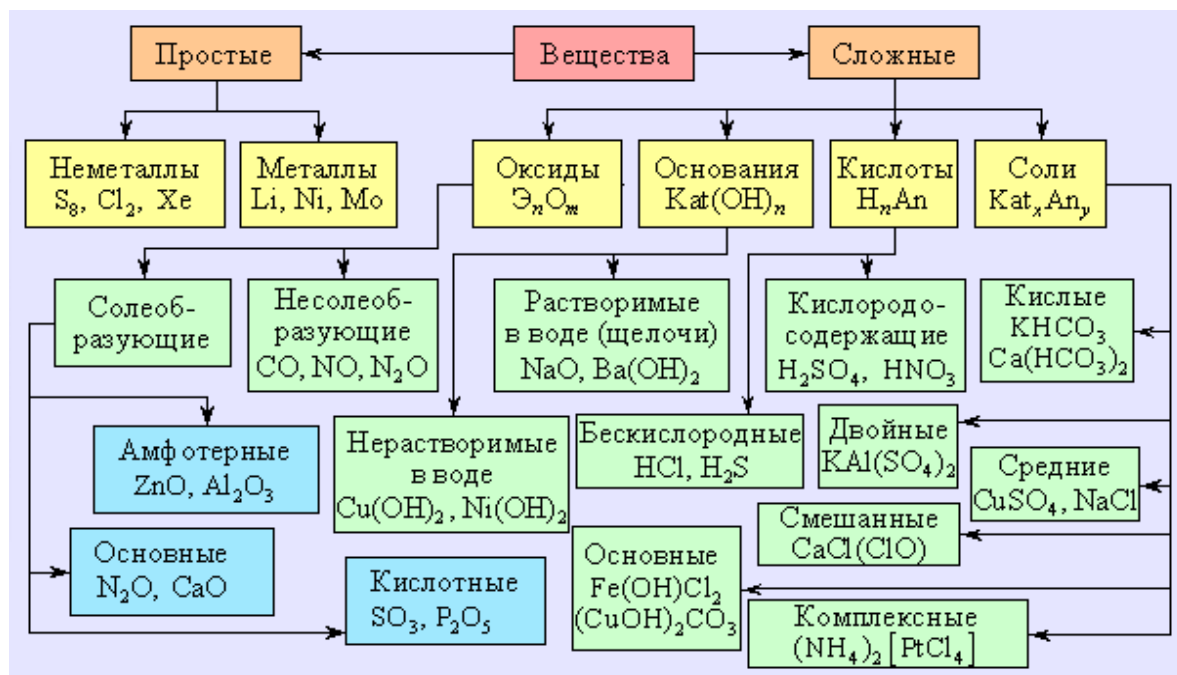


Рис. 3. Важнейшие классы неорганических соединений

3.1. Оксиды и их классификация

Оксиды – это вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых кислород.

SO ₂	SO ₃	CO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
оксид серы (IV)	оксид серы (VI)	оксид углерода (IV)	Оксид кальция	Оксид железа (III)

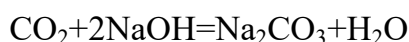
Все оксиды могут быть получены при взаимодействии элементов с кислородом. И, наоборот, из любого оксида можно получить элемент в чистом виде с помощью реакции этого оксида с водородом или другим восстановителем.

В зависимости от химических свойств различают:

- *солеобразующие оксиды*: *основные оксиды* (оксид натрия Na₂O, оксид меди(II) CuO); *кислотные оксиды* (оксид серы(VI) SO₃, оксид азота(IV) NO₂); *амфотерные оксиды* (оксид цинка ZnO, оксид алюминия Al₂O₃);

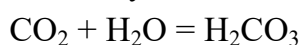
• несолеобразующие оксиды: оксид углерода(II) CO, оксид азота(I) N₂O, оксид азота(II) NO, оксид кремния(II) SiO, оксид серы(II) SO.

Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды:

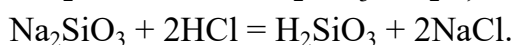
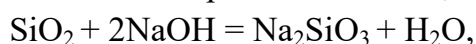


Кислотные оксиды образованы в основном неметаллами. Только два оксида металлов являются кислотными: оксиды хрома и марганца, в которых металлы имеют наибольшую из всех возможных степеней окисления: Cr₂O₃, Mn₂O₇.

Большинство кислотных оксидов хорошо реагирует с водой с образованием кислоты. Например, кислый вкус газированной воды объясняется образованием угольной кислоты H₂CO₃ из кислотного оксида CO₂:

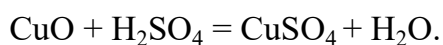


Однако не все кислотные оксиды растворяются в воде, поэтому не все могут непосредственно с ней реагировать. Зато все кислотные оксиды реагируют с основаниями. При этом получается соль. Полученную соль кремниевой кислоты можно превратить в кремниевую кислоту добавлением другой кислоты:

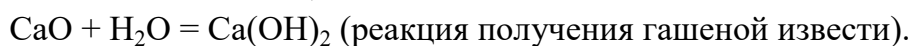
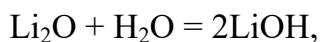


Таким образом, кислотному оксиду всегда соответствует определенная кислота. Поскольку реакция с основаниями является общей для всех кислотных оксидов, им можно дать такое определение: *оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды, называются кислотными оксидами.*

Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:

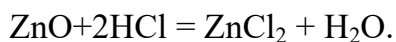


Основные оксиды образуются только металлами. Оксиды хрома и марганца, в которых металл имеет низшую степень окисления, являются основными оксидами. Некоторые из основных оксидов легко реагируют с водой, давая соответствующее основание.

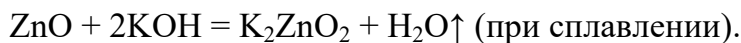
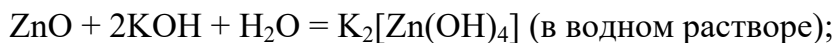


Каждому основному оксиду соответствует определенное основание. Таким образом, *оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды, называются основными оксидами.*

Амфотерные оксиды при взаимодействии с сильной кислотой или кислотным оксидом проявляют основные свойства:



При взаимодействии с сильным основанием или основным оксидом проявляют кислотные свойства:

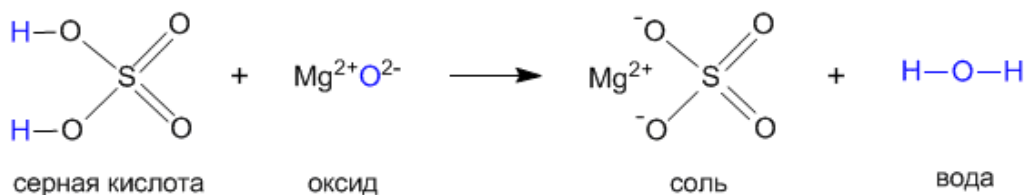
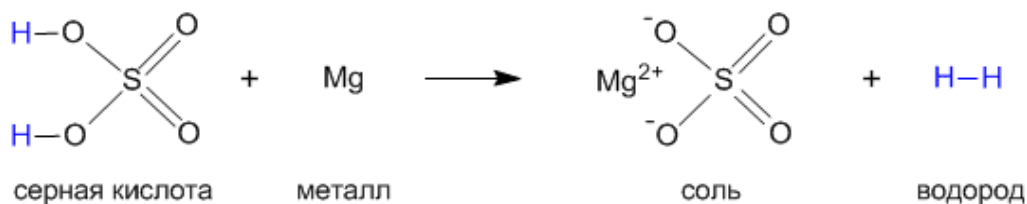
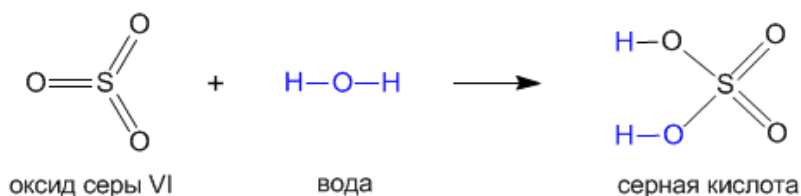


Таким образом, амфотерные оксиды проявляют в зависимости от условий либо основные, либо кислотные свойства. Они образуются переходными металлами.

3.2. Классификация кислот

Кислота – это сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода и кислотный остаток. Свойства кислот определяются тем, что они способны заменять в своих молекулах атомы водорода на атомы металлов.

На примере серной кислоты рассмотрим ее образование из кислотного оксида SO_3 , а затем реакцию серной кислоты с магнием. Валентности всех элементов, участвующих в реакции известны, поэтому соединения написаны в виде структурных формул. Эти примеры позволяют проследить связь между кислотным оксидом SO_3 , кислотой H_2SO_4 и солью MgSO_4 . Атом серы и атомы кислорода переходят из соединения одного класса (кислотный оксид) в соединения других классов (кислота, соль).



Кислоты классифицируют:

а) по наличию или отсутствию кислорода в молекуле:

Кислородсодержащие кислоты	Бескислородные кислоты
H ₂ SO ₄ серная	HF фтороводородная
H ₂ SO ₃ сернистая	HCl хлороводородная
HNO ₃ азотная	HBr бромоводородная
H ₃ PO ₄ фосфорная	HI иодоводородная
H ₂ CO ₃ угольная	H ₂ S сероводородная
H ₂ SiO ₃ кремниевая	

б) по количеству атомов водорода, способных замещаться на металл, все кислоты делятся на: одноосновные (с одним атомом водорода), двухосновные (с 2 атомами H) и трехосновные (с 3 атомами H). Термин «одноосновная кислота» возник потому, что для нейтрализации одной молекулы такой кислоты требуется «одно основание», т.е. одна молекула какого-либо основания типа NaOH или KOH. Двухосновная кислота требует для своей нейтрализации уже «два основания», а трехосновная – «три основания».

Одноосновные кислоты	Двухосновные кислоты	Трехосновные кислоты
HNO ₃ азотная	H ₂ SO ₄ серная	H ₃ PO ₄ фосфорная
HF фтороводородная	H ₂ SO ₃ сернистая	
HCl хлороводородная	H ₂ S сероводородная	
HBr бромоводородная	H ₂ CO ₃ угольная	
HI иодоводородная	H ₂ SiO ₃ кремниевая	

Важнейшие химические свойства кислот

1. Действие растворов кислот на индикаторы.

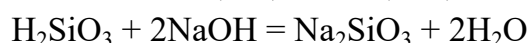
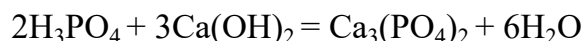
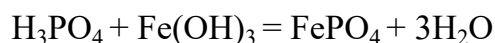
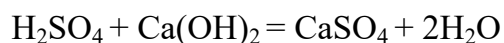
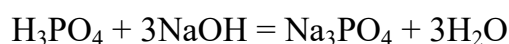
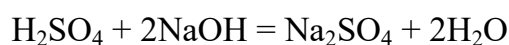
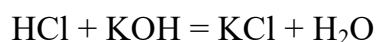
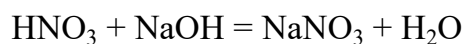
Практически все кислоты (кроме кремниевой) хорошо растворимы в воде. Растворы кислот в воде изменяют окраску индикаторов:

индикатор	в кислых	в нейтральных	в щелочных
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бледно-розовый	Малиновый
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый

2. Взаимодействие кислот с основаниями.

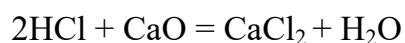
Эта реакция называется *реакцией нейтрализации*. Кислота реагирует с основанием с образованием соли, в которой всегда в неизменном виде обнаруживается кислотный остаток. Вторым продуктом реакции нейтрализации обязательно является вода. Для реакций нейтрализации достаточно, чтобы хотя бы одно из реагирующих веществ было растворимо в воде. Поскольку практически все кислоты растворимы в воде, они вступают в реакции нейтрализации не только с растворимыми, но и с нерастворимыми основаниями. Исключением является кремниевая кислота, которая плохо рас-

творима в воде и поэтому может реагировать только с растворимыми основаниями – такими как NaOH и KOH. Примеры реакций нейтрализации:

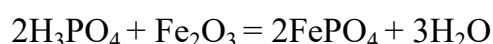


3. Взаимодействие кислот с основными оксидами.

Поскольку основные оксиды – ближайшие родственники оснований, с ними кислоты также вступают в реакции нейтрализации. Как и в случае реакций с основаниями, с основными оксидами кислоты образуют соль и воду. Соль содержит кислотный остаток той кислоты, которая использовалась в реакции нейтрализации:



Например, фосфорную кислоту используют для очистки железа от ржавчины (оксидов железа). Фосфорная кислота, убирая с поверхности металла его оксид, с самим железом реагирует очень медленно. Оксид железа превращается в растворимую соль FePO_4 , которую смывают водой вместе с остатками кислоты:



4. Взаимодействие кислот с металлами.

Для взаимодействия кислот с металлом должны выполняться условия:

- металл должен быть достаточно активным по отношению к кислотам. По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в ряд активности металлов:

Металлы, которые вытесняют водород из кислот	Металлы, которые не вытесняют водород из кислот
К Ва Са Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H) самые активные металлы	Cu Hg Ag Pt Au самые неактивные металлы

Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами.

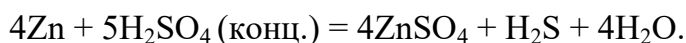
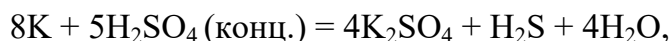
- кислота должна быть достаточно сильной, чтобы реагировать даже с металлом из левой части ряда. Под силой кислоты понимают ее спо-

способность отдавать ионы водорода H^+ . Например, кислоты растений (яблочная, лимонная, щавелевая и т.д.) являются слабыми кислотами и очень медленно реагируют с такими металлами как цинк, хром, железо, никель, олово, свинец (хотя с основаниями и оксидами металлов они способны реагировать).

С другой стороны, такие сильные кислоты как серная или хлороводородная способны реагировать со всеми металлами из левой части ряда. В связи с этим существует еще одна классификация кислот – по силе.

Сильные кислоты*	Слабые кислоты*
HI иодоводородная	HF фтороводородная
HBr бромоводородная	H ₃ PO ₄ фосфорная
HCl хлороводородная	H ₂ SO ₃ сернистая
H ₂ SO ₄ серная	H ₂ S сероводородная
HNO ₃ азотная	H ₂ CO ₃ угольная
	H ₂ SiO ₃ кремниевая
*сила кислот уменьшается сверху вниз.	

В реакциях кислот с металлами есть одно важное исключение. При взаимодействии металлов с азотной кислотой водород не выделяется. Это связано с тем, что азотная кислота содержит в своей молекуле сильный окислитель – азот в степени окисления +5. Поэтому с металлами в первую очередь реагирует более активный окислитель N^{+5} , а не H^+ , как в других кислотах. Образующийся в каком-то количестве водород немедленно окисляется и не выделяется в виде газа. Это же наблюдается и для реакций концентрированной серной кислоты, в молекуле которой сера S^{+6} также выступает в роли главного окислителя. Состав продуктов в этих окислительно-восстановительных реакциях зависит от многих факторов: активности металла, концентрации кислоты, температуры:



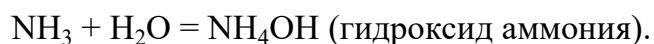
Есть металлы, которые реагируют с разбавленными кислотами, но не реагирует с концентрированными кислотами – серной кислотой и азотной кислотой. Это Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрирован-

ных. Это обстоятельство используют в промышленности. Например, концентрированную серную кислоту хранят и перевозят в железных бочках.

3.3. Классификация оснований

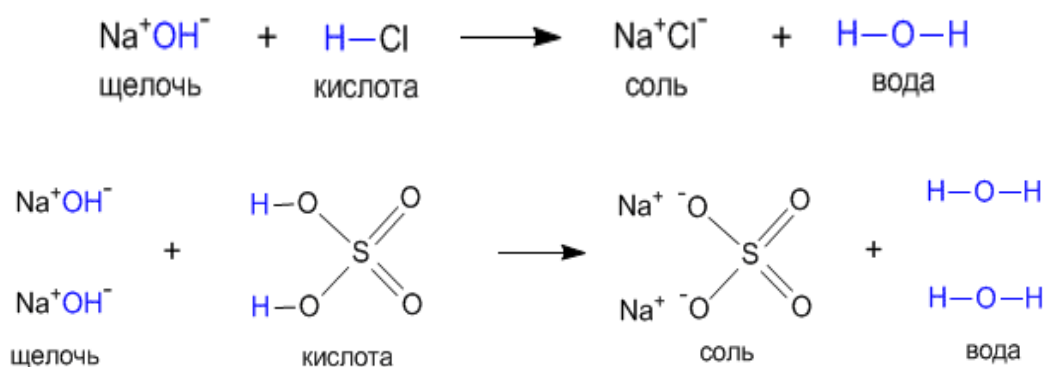
Если вещество содержит гидроксигруппы (OH^-), которые могут отщепляться в реакциях с другими веществами, то такое вещество является основанием. Существует много оснований, которые состоят из атома какого-либо металла и присоединенных к нему гидроксигрупп. Гидроксигруппы одновалентны, поэтому формулу основания легко составить по валентности металла. К химическому символу металла надо приписать столько гидроксигрупп, какова валентность металла. Большинство оснований – ионные соединения.

Основаниями называются вещества, в которых атомы металла связаны с гидроксигруппами. Существует также основание, в котором гидроксигруппа присоединена не к металлу, а к катиону аммония NH_4^+ :



Основания бывают растворимыми и нерастворимыми. Щелочами называются растворимые в воде сильные основания: KOH – гидроксид калия, NaOH – гидроксид натрия, LiOH – гидроксид лития, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция (его раствор называется известковой водой), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария. Большинство других оснований в воде нерастворимы.

Рассмотрим еще раз типичные реакции нейтрализации между щелочью и кислотой при помощи структурных формул. Схема наглядно показывает различие между кислотами и основаниями: кислоты склонны отщеплять атомы водорода, а основания – гидроксигруппы.

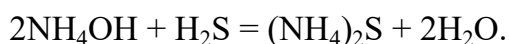


Важнейшие химические свойства оснований

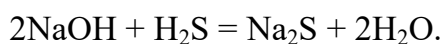
1. Разные основания имеют разную способность отщеплять гидроксигруппы, поэтому их, подобно кислотам, подразделяют на сильные и слабые основания. Сильные основания в водных растворах склонны легко отдавать свои гидроксигруппы, а слабые – нет.

Сильные основания	Слабые основания
NaOH гидроксид натрия KOH гидроксид калия LiOH гидроксид лития Ba(OH) ₂ гидроксид бария Ca(OH) ₂ гидроксид кальция	Mg(OH) ₂ гидроксид магния Fe(OH) ₂ гидроксид железа (II) Zn(OH) ₂ гидроксид цинка NH ₄ OH гидроксид аммония Fe(OH) ₃ гидроксид железа (III)

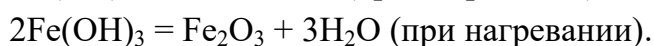
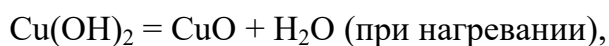
Не следует путать силу основания и его растворимость. Например, гидроксид кальция – сильное основание, хотя его растворимость в воде невелика. Сила основания важна в реакциях со слабыми кислотами. Слабое основание и слабая кислота реагируют лишь в незначительной степени:



Сильное основание легче реагирует с любой кислотой независимо от её силы:



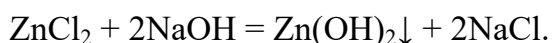
2. Основания способны разлагаться при нагревании на воду и основной оксид:



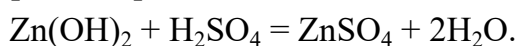
3. Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус – в синий цвет, фенолфталеин – в малиновый цвет, метиловый оранжевый – в желтый цвет.

Амфотерные основания

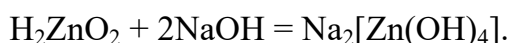
Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ является малорастворимым основанием. Его можно получить, действуя щелочью на какую-нибудь растворимую соль цинка – при этом $\text{Zn}(\text{OH})_2$ выпадает в осадок:



Подобно всем другим основаниям, осадок гидроксида цинка легко растворяется при добавлении кислоты:



Если же вместо кислоты к осадку гидроксида цинка добавить избыток щелочи, то он также растворяется, чего не происходит с другими гидроксидами:



Это явление объясняется тем, что в присутствии избытка сильного основания гидроксид цинка способен отдавать атомы водорода, подобно кислоте. Происходит реакция нейтрализации наподобие той, которая могла бы произойти между NaOH и кислотой. Цинковая кислота H_2ZnO_2 и гидро-

оксид цинка $Zn(OH)_2$ являются одним и тем же соединением, которому соответствует единственная структурная формула $H-O-Zn-O-H$. Поскольку прочность связей $H-O$ и $O-Zn$ сравнимы между собой, гидроксид цинка способен быть как основанием в присутствии кислоты, так и кислотой – в присутствии основания. Данное свойство оснований называется *амфотерностью*.

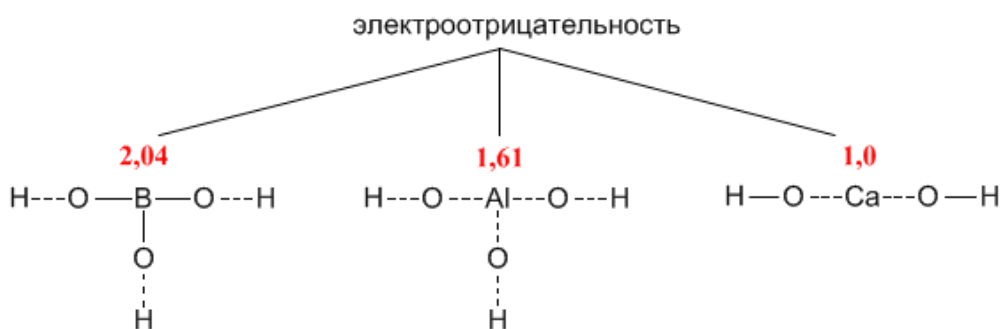
Амфотерными называются такие основания, которые способны отдавать в реакциях с другими соединениями как атомы (ионы) водорода, так и гидроксигруппы (анионы гидроксила).

Помимо гидроксида цинка, амфотерными свойствами обладают гидроксиды некоторых других металлов: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$.

Проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других объясняется на основании теории химической связи. Можно заметить, что амфотерные свойства проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Неметаллы обладают большей электроотрицательностью по сравнению с металлами, поэтому их связь с кислородом носит ковалентный характер и отличается значительной прочностью. Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные из-за низкой электроотрицательности металлов. Такие связи часто менее прочны, чем ковалентные.

Рассмотрим структурные формулы трех разных соединений: гидроксида бора $B(OH)_3$, гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

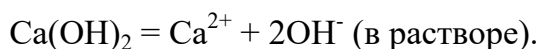
Соединение $B(OH)_3$ имеет внутри молекулы сильную ковалентную связь бора с кислородом, поскольку бор ближе по электроотрицательности к кислороду, чем Al и Ca .



Из-за высокой электроотрицательности бору энергетически выгоднее входить в состав отрицательно заряженной частицы – то есть кислотного остатка. Поэтому формулу $B(OH)_3$ чаще записывают как H_3BO_3 :

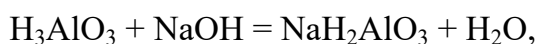
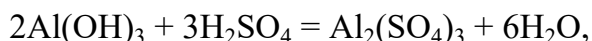


Кальций – наименее электроотрицательный из этих элементов, поэтому в его молекуле связь Ca–O носит ионный характер. Из-за низкой электроотрицательности для кальция выгодно существование в виде катиона Ca^{2+} :

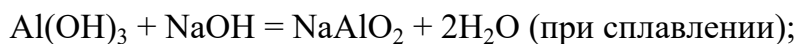


В структурных формулах пунктирными линиями отмечены связи, разрыв которых энергетически более выгоден.

Структурные формулы показывают, что соединение $\text{B}(\text{OH})_3$ будет легче отдавать ионы водорода, чем ионы гидроксида, т.е. является кислотой. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – типичное основание. Гидроксид алюминия, в котором центральный атом имеет промежуточную электроотрицательность, может проявлять как свойства кислоты, так и основания – в зависимости от партнера по реакции нейтрализации. В первой из приведенных ниже реакций $\text{Al}(\text{OH})_3$ реагирует как обычное основание, а в следующих – как кислота:



причем если реакцию проводить при нагревании, то соль NaH_2AlO_3 теряет одну молекулу воды и образуется алюминат натрия NaAlO_2 . В растворе алюминат натрия легко присоединяет воду и существует в виде соли $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$:



$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (при добавлении раствора NaOH без нагревания).

У цинка электроотрицательность практически такая же, как у алюминия (1,65), поэтому гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ проявляет похожие свойства. Таким образом, амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей.

3.4. Классификация солей

Солями называются вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками. Исключением являются соли аммония, в которых с кислотными остатками связаны частицы NH_4^+ . Формула соли строится с учетом валентностей металла и кислотного остатка. Практически все соли – ионные соединения, поэтому можно говорить, что в солях связаны между собой ионы металла и ионы кислотных остатков: NaCl – хлорид натрия, Na_2SO_4 – сульфат натрия, CaSO_4 – сульфат кальция, CaCl_2 – хлорид кальция, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат аммония.

Названия солей составляются из названия кислотного остатка и названия металла (табл. 3). Главным в названии является кислотный остаток. Названия кислородсодержащих солей имеют окончания *ат*, а названия бескислородных солей – *ид*. В некоторых случаях для кислородсодержащих солей может использоваться окончание *ит*: Na_2SO_3 – сульфит натрия. Это делается для того, чтобы различать соли серной кислоты H_2SO_4 и сернистой кислоты H_2SO_3 и в других таких же случаях.

Таблица 3

Название основных кислот и соответствующих им солей

Кислота	Кислотный остаток	Название солей	Примеры
Азотная HNO_3	NO_3^-	нитраты	Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Кремниевая H_2SiO_3	SiO_3^-	силикаты	Силикат натрия Na_2SiO_3
Серная H_2SO_4	SO_4^{2-}	сульфаты	Сульфат свинца PbSO_4
Угльная H_2CO_3	CO_3^{2-}	карбонаты	Карбонат натрия Na_2CO_3
Фосфорная H_3PO_4	PO_4^{3-}	фосфаты	Фосфат алюминия AlPO_4
Бромоводородная HBr	Br^-	бромиды	Бромид натрия NaBr
Иодоводородная HI	I^-	иодиды	Иодид калия KI
Сероводородная H_2S	S^{2-}	сульфиды	Сульфид железа (II) FeS
Соляная HCl	Cl^-	хлориды	Хлорид аммония NH_4Cl
Фтороводородная HF	F^-	фториды	Фторид кальция CaF_2

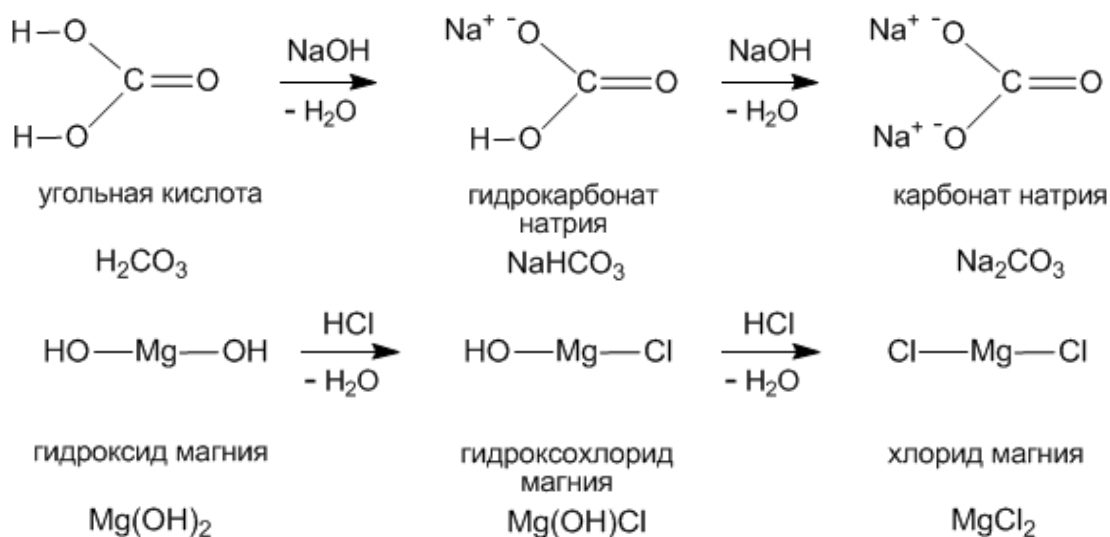
Все соли разделяются на *средние*, *кислые* и *основные*. Средние соли содержат только атомы металла и кислотного остатка. Все соли приведенные выше являются средними солями.

Кислые соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы водорода. Названия кислых солей содержат приставку гидро: NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия, K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия. Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

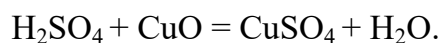
Основные соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксильные группы. Названия основных солей образуют с помощью приставки гидрокси: $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ – гидроксохлорид магния. Основные соли образуются только из многокислотных оснований. Одноокислотные основания таких солей образовать не могут.

Важнейшие способы получения солей

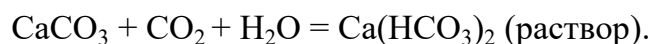
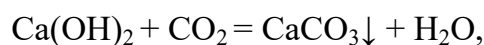
1. Реакция нейтрализации. Растворы кислоты и основания смешивают в нужном мольном соотношении. После выпаривания воды получают кристаллическую соль.



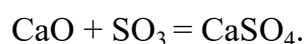
2. Реакция кислот с основными оксидами. Фактически, это вариант реакции нейтрализации:



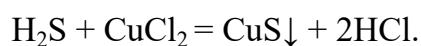
3. Реакция оснований с кислотными оксидами. Это также вариант реакции нейтрализации. Если пропускать в раствор избыток CO_2 , то получится избыток угольной кислоты и нерастворимый карбонат кальция превращается в растворимую кислую соль – гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



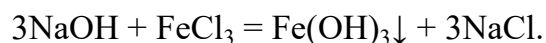
4. Реакция основных и кислотных оксидов между собой:



5. Реакция кислот с солями. Этот способ подходит, например, в том случае, если образуется нерастворимая соль, выпадающая в осадок:

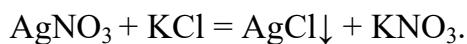


6. Реакция оснований с солями. Для таких реакций подходят только щелочи. В этих реакциях образуется другое основание и другая соль:



Важно, чтобы новое основание не было щелочью и не могло реагировать с образовавшейся солью.

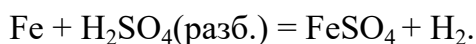
7. Реакция двух различных солей:



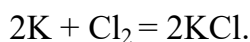
Реакцию удастся провести только в том случае, если хотя бы одна из образующихся солей нерастворима и выпадает в осадок. Выпавшую в осадок соль отфильтровывают, а оставшийся раствор упаривают и получают другую соль. Если же обе образующиеся соли хорошо растворимы в воде, то реакции не происходит: в растворе существуют лишь ионы, не взаимодействующие между собой.

8. Реакция металлов с кислотами.

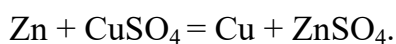
Соли могут образоваться в окислительно-восстановительных реакциях. Например, металлы, расположенные левее водорода в ряду активности металлов, вытесняют из кислот водород и сами соединяются с ними, образуя соли:



9. Реакция металлов с неметаллами. Эта реакция внешне напоминает горение. Металл «сгорает» в токе неметалла, образуя мельчайшие кристаллы соли, которые выглядят, как «белый дым»:



10. Реакция металлов с солями. Более активные металлы, расположенные в ряду активности левее, способны вытеснять менее активные (расположенные правее) металлы из их солей:



Важнейшие химические свойства солей

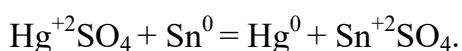
Наиболее распространенные реакции солей – реакции обмена и окислительно-восстановительные реакции.

1. Окислительно-восстановительные реакции солей.

Поскольку соли состоят из ионов металла и кислотного остатка, их окислительно-восстановительные реакции условно можно разбить на две группы:

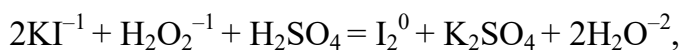
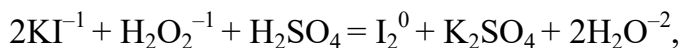
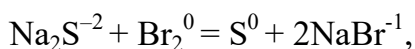
а) Реакции за счет иона металла.

Поскольку в солях содержится ион металла в положительной степени окисления, они могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, где ион металла играет роль окислителя. Восстановителем чаще всего служит какой-нибудь другой (более активный) металл. Более активные металлы способны вытеснять другие металлы из их солей:



б) Реакции за счет кислотного остатка.

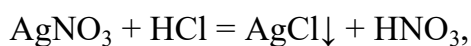
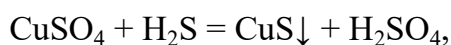
В кислотных остатках часто имеются атомы, способные изменять степень окисления:



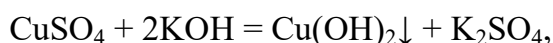
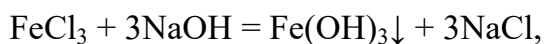
2. Обменные реакции солей.

Такие реакции могут происходить в растворах, когда соли реагируют:

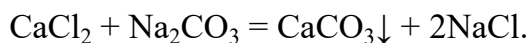
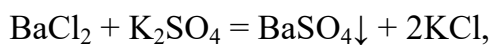
а) с кислотами:



б) с щелочами:



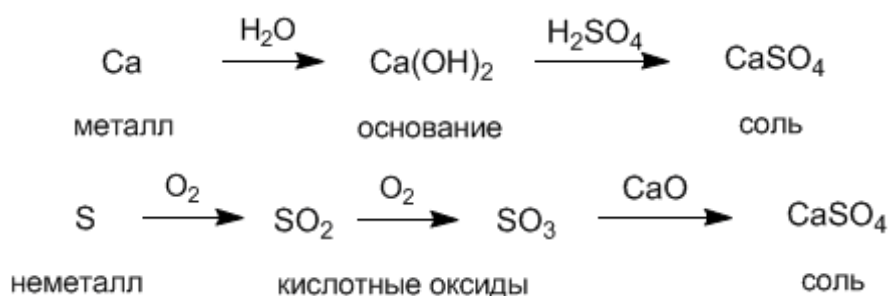
в) с другими солями:



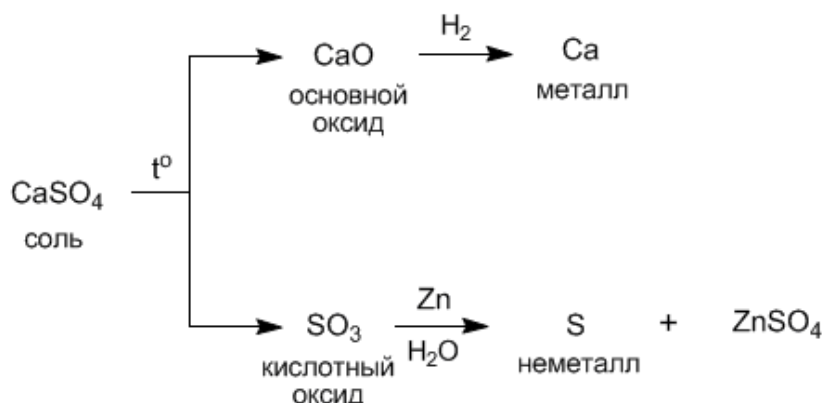
Во всех случаях один из продуктов обменной реакции обязательно должен покидать реакционную смесь в виде осадка или газообразного вещества. Либо должно получаться прочное соединение, не распадающееся в растворе на ионы (например, вода в реакции нейтрализации).

Связь между классами неорганических соединений

Между классами существует важная связь, которую называют генетической. Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов. Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами.



С другой стороны, из соли можно опять прийти к металлу и неметаллу:



Вопросы для самоконтроля

1. Установите соответствие между названием вещества и классом неорганических соединений, к которому оно принадлежит.

Название вещества	Класс веществ
Карбонат свинца(II).	Бескислородная кислота.
Углекислый газ.	Щелочь.
Хлороводород (водный раствор).	Средняя соль.
Гидроксид натрия.	Кислородсодержащая кислота.
	Нерастворимое основание.
	Кислотный оксид.

2. Каким веществом является X_2 в схеме превращений $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{+\text{HCl}} X_1 \xrightarrow{+\text{Na}_2\text{CO}_3} X_2 + \text{NaCl}$?

3. Какое из указанных соединений относится к основным оксидам?

- а) ZnO б) SiO₂
 в) BaO г) I₂O₃.

4. Установите соответствие между формулами исходных веществ и продуктов реакций.

Исходные вещества	Продукты реакции
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
$\text{CuSO}_4 + \text{KOH}$.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.
$\text{MgCO}_3 + \text{HNO}_3$.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$.	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

5. Только кислотные оксиды расположены в ряду:

- а) CO₂, Mn₂O₇, SO₃ б) Na₂O, SiO₂, Cr₂O₃
 в) CrO, SO₂, CaO г) CuO, Al₂O₃, FeO

6. Кислотные свойства наиболее ярко выражены у вещества, формула которого:

- а) NH₃ б) H₂S в) HCl г) SiH₄

7. Амфотерным гидроксидом и кислотой соответственно являются:

- а) H₂SO₄ и Zn(OH)Cl б) Ca(OH)₂ и Be(OH)₂
 в) KHSO₄ и NaOH г) Al(OH)₃ и HNO₃

8. Оксид углерода (IV) реагирует с каждым из двух веществ:

- а) водой и оксидом кальция; б) кислородом и оксидом серы (IV);
 в) сульфатом калия и гидроксидом натрия; г) фосфорной кислотой и водородом.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Стремление к состоянию с наименьшей энергией является общим свойством материи. Вы наверняка знаете о горных снежных лавинах и камнепадах. Их энергия настолько велика, что может сметать с лица земли мосты, дома и другие крупные и прочные сооружения. Причина этого грозного явления природы в том, что масса снега или камней стремится занять состояние с наименьшей энергией, а потенциальная энергия физического тела у подножья горы меньше, чем на склоне или вершине.

Атомы образуют между собой связи по той же причине: суммарная энергия соединившихся атомов меньше, чем энергия тех же атомов в свободном состоянии. Однако, атомы не могут связываться друг с другом произвольно. Каждый атом способен связываться с конкретным количеством других атомов, причем связанные атомы располагаются в пространстве строго определенным образом. Причина этих ограничений связана со свойствами внешних электронных оболочек, которыми атомы взаимодействуют друг с другом. Завершенная внешняя электронная оболочка обладает меньшей энергией, чем незавершенная. По правилу октета завершенная оболочка содержит 8 электронов.

Внешние оболочки всех элементов, кроме благородных газов, являются незавершенными и в процессе химического взаимодействия они по возможности завершаются. Чтобы это могло произойти, атомы должны либо передать электроны друг другу, либо предоставить их в общее пользование. Это заставляет атомы находиться рядом друг с другом, т.е. быть связанными химической связью.

Существует несколько терминов для обозначения разновидностей химической связи: *ковалентная, полярная ковалентная, ионная, металлическая, донорно-акцепторная, водородная* и некоторые другие. Все способы связывания частиц вещества между собой имеют общую природу – это обобществление электронов, которое часто дополняется электростатическим взаимодействием между разноименными зарядами, возникающими при переходах электронов.

Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар. При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны в молекулярную орбиталь, которая формируется из атомных оболочек отдельных атомов. Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется поделенной парой. Остальные пары электронов называют неподеленными парами и не принимают участие в связывании.

Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода (рис. 4). Этот процесс уже является типичной химической реакцией, потому что из одного вещества –

атомарного водорода образуется другое – молекулярный водород. Внешним признаком энергетической выгоды этого процесса является выделение большого количества теплоты.

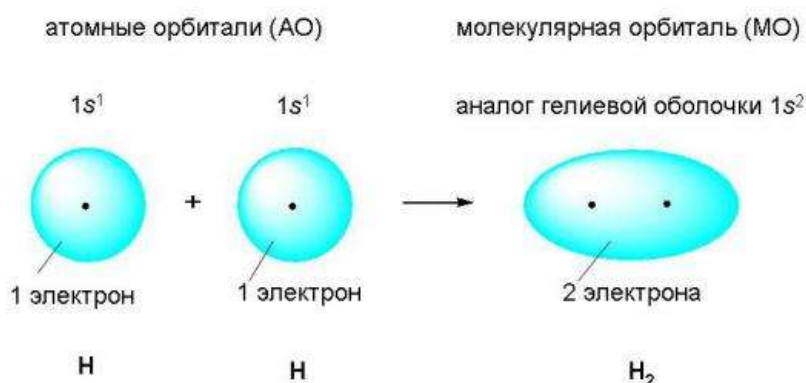


Рис. 4. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода

Когда электронные оболочки двух атомов водорода сближаются и образуют новую, теперь уже молекулярную электронную оболочку, эта новая оболочка подобна завершённой электронной оболочке атома благородного газа гелия ($1s^2$).

Завершённые оболочки устойчивее незавершённых. Таким образом, суммарная энергия новой системы – молекулы водорода оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты. Минимум энергии молекулы отвечает определённому расстоянию между ядрами атомов водорода (рис. 5).

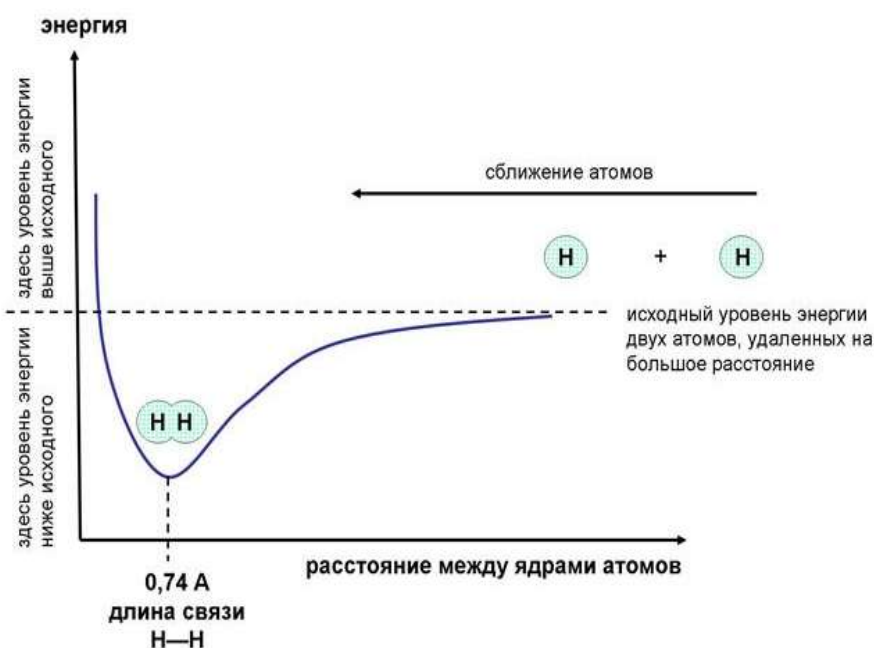


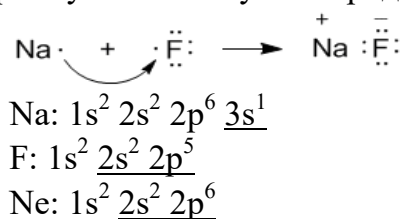
Рис. 5. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода

Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает мощное отталкивание между одноименно заряженными ядрами атомов и общая энергия системы начинает возрастать. Это невыгодно системе, поэтому длина связи представляет собой строго определенное, равновесное значение. Для молекулы водорода равновесная длина химической связи составляет 0,74 ангстрема ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). В образовавшейся системе из двух водородных атомов каждое ядро обслуживается двумя электронами. В молекулярной оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее принадлежал тому или другому атому. Принято говорить, что электроны обобществлены. Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между атомами.

Дж. Льюис впервые предложил теорию ковалентной связи и правило октета-дублета, которое применительно к химическим связям можно сформулировать так: *атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершенной электронной конфигурации атомов благородных элементов.*

Ионная связь ничем принципиально не отличается от ковалентной связи. Движущей силой ее образования является то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает только между атомами разного вида.

Рассмотрим реакцию между атомами натрия ($Z = 11$) и фтора ($Z = 9$). При образовании связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ($Z = 10$):



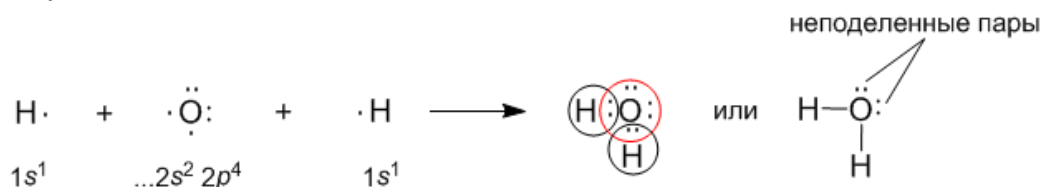
Натрий, отдав фтору свой $3s^1$ -электрон, становится ионом Na^+ и остается с заполненной $2s^2 2p^6$ оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием, теперь это ион F^- . При этом ионы F^- и Na^+ продолжают оставаться все теми же элементами фтором и натрием, потому что никакие электронные переходы не могут изменить природу элемента – число протонов в его ядре.

Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле Na^+F^- добавляется еще электростатическое притяжение между

ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая (стремление к октету) продолжает играть большую роль и в ионных соединениях.

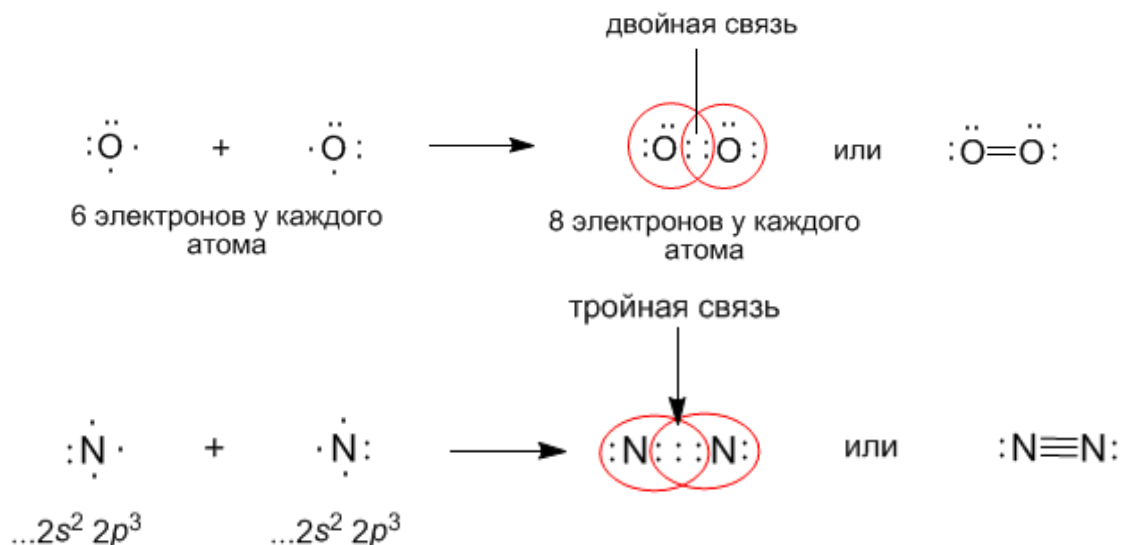
Полярная ковалентная связь занимает промежуточное положение между ковалентной связью и ионной связью. Так же, как и ионная, она может возникнуть между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной.

В качестве примера рассмотрим образование воды в реакции между атомами водорода ($Z = 1$) и кислорода ($Z = 8$). Для этого сначала запишем электронные формулы для внешних оболочек водорода ($1s^1$) и кислорода ($\dots 2s^2 2p^4$). Формулы Льюиса наглядно показывают, как образуются «завершенные» электронные оболочки рядом с атомами водорода и кислорода в молекуле воды:



Для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода, поэтому связывающие электронные пары слегка смещены к ядру атома кислорода. Связь в молекуле воды – полярная ковалентная, а на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды.

По теории Льюиса и правилу октета связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и двумя и даже тремя поделенными парами, если этого требует правило октета. Такие связи называются двойными и тройными. Двойные и тройные связи имеют общее название – кратные связи. В молекуле кислорода порядок связи равен двум, а в молекуле азота – 3.



Порядок связи – это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается. Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь (табл. 4).

Валентность атома – это его способность образовывать определенное число химических связей с другими атомами. Валентность определяется как число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами.

Таблица 4

Длины и прочности связей между атомами азота
в различных соединениях

Связь	Длина связи, А	Прочность связи, кДж
Простая N–N	1,45	58,5
Двойная N=N	1,25	456
Тройная N≡N	1.098	945

Поскольку в химической связи участвуют только электроны внешних оболочек, такие электроны называют *валентными*.

Структурные формулы наглядно показывают состав вещества, последовательность связывания атомов друг с другом и валентность элементов. Но если такая подробная информация не нужна, состав вещества можно записывать в виде *сокращенных* химических формул: В данном случае все вещества состоят из молекул, поэтому такие формулы называют молекулярными: H₂ (водород) Cl₂ (хлор) CO₂ (углекислый газ) H₂O (вода) N₂H₄ (гидразин), N₂ (азот). Цифра, стоящая внизу справа от символа элемента, называется индексом. Индекс показывает, сколько атомов данного элемента содержится в молекуле. Индекс 1 никогда не пишут. Молекулярная формула показывает, сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы вещества.

Различие между полярной ковалентной и ионной связями

Только о небольшой части всех химических связей можно сказать, что они являются чисто ковалентными. В таких соединениях поделенная пара электронов всегда находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. Это возможно тогда, когда между собой связаны одинаковые атомы.

Когда между собой связываются разные атомы, пара электронов всегда смещена к тому атому, который проявляет более сильные акцепторные

свойства. Допустим, при образовании двухатомной молекулы АБ электроны связи смещаются в сторону атома Б. В этом случае атом Б считается более электроотрицательным, чем атом А.

Под *электроотрицательностью (ЭО)* понимают относительную способность атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами. Электроотрицательность характеризует способность атома к поляризации химических связей и зависит не только от расстояния между ядром и валентными электронами, но и от того, насколько валентная оболочка близка к завершённой. Атом с 7 электронами на внешней оболочке будет проявлять гораздо большую электроотрицательность, чем атом с 1 электроном. Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи.

Рассмотрим молекулу диоксида серы SO_2 . Кислород и сера имеют похожие валентные оболочки ($\dots 2s^2 2p^4$) и ($\dots 3s^2 3p^4$), но внешние электроны серы находятся дальше от ядра и притягиваются к ядру слабее, чем у кислорода. Из-за этого поделенные электронные пары в молекуле SO_2 смещены вдоль химических связей в сторону атомов кислорода, которые приобретают частичный отрицательный заряд. Атом серы приобретает частичный положительный заряд.

Электроотрицательность можно выразить количественно и выстроить элементы в ряд по ее возрастанию. Наиболее часто используют шкалу электроотрицательностей, предложенную американским химиком Л. Полингом (табл. 5). Электроотрицательность (X) измеряется в относительных величинах.

Таблица 5

Электроотрицательность химических элементов
Данные из справочника: CRS Handbook of Chemistry and Physics, 2007.

Элемент	X	Элемент	X
Cs	0,79	H	2,20
K	0,82	C	2,55
Na	0,93	S	2,58
Li	0,98	I	2,66
Ca	1,00	Br	2,96
Mg	1,31	N	3,04
Be	1,57	Cl	3,16
Si	1,90	O	3,44
B	2,04	F	3,98
P	2,19		

Фтор обладает самой высокой электроотрицательностью по двум причинам. Во-первых, он имеет на валентной оболочке 7 электронов (до октета недостает всего одного электрона) и, во-вторых, эта валентная оболочка (...2s²2p⁵) расположена близко к ядру. Например, в соединении NaF поделенная электронная пара оттянута к атому фтора так сильно, что можно приписать фтору целый отрицательный, а натрию – целый положительный заряд. Такую связь уже лучше назвать ионной. В NaF поляризация связи составляет около 80%.

Таким образом, при возникновении химической связи происходит не только обобществление электронов, но и в ряде случаев передача электронов от одного атома другому. Эта передача может быть частичной или почти полной. Электроны всегда передаются от атома с меньшей электроотрицательностью атому с большей электроотрицательностью.

Передача электронов от атома к атому называется окислением-восстановлением. Окисляется тот атом, который отдает свои электроны, а принимающий электроны – восстанавливается. Если в результате реакции получается ионное соединение, то положительно заряженный ион образовался из того элемента, который отдал свои электроны, а отрицательный ион – из элемента, который электроны принял. Благодаря передаче электронов от атома к атому многие ионы, образующиеся в таких реакциях, имеют электронную конфигурацию инертных газов. Такие одинаковые электронные оболочки ионов называются изоэлектронными.

Степень окисления выражают числом частично или полностью смещенных электронов от одного атома к другому в их соединении. Если атом отдал электроны, его степени окисления приписывается знак +, а если атом принял электроны, то знак -. Возможна и нулевая степень окисления атома в молекуле, если электроны никуда не сместились или число отданных и принятых электронов одинаково.

Степень окисления и валентность несут разную информацию об атоме в его соединениях. Валентность просто характеризует способность атома образовывать некоторое количество химических связей, а степень окисления описывает смещения электронов при образовании химических связей.

Есть несколько полезных правил, которые касаются степеней окисления:

1. Степень окисления атома любого элемента в свободном состоянии равна нулю.
2. Степень окисления любого простого одноатомного иона равна его заряду.

3. Степень окисления водорода в его соединениях с другими элементами равна +1. Кроме соединений водорода с металлами (гидриды), в которых степень окисления водорода равна -1.

4. Степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи O—O. Исключение: OF₂ (фторид кислорода), в котором степень окисления кислорода равна +2.

5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в формуле нейтрального соединения всегда равна нулю.

6. Если в ходе химической реакции степень окисления атома повышается, то говорят, что он окисляется. Если же степень окисления понижается, то говорят, что он восстанавливается.

4.1. Кристаллы: ионные, металлические, молекулярные, атомные

Кристаллы – это твёрдые вещества, имеющие естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определённых регулярных расположений составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). Такой пространственный каркас называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются узлами кристаллической решетки. В узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Эти частицы колеблются в узлах решетки около своего положения равновесия. Если кристалл нагревать, амплитуда (размах) колебаний возрастет и кристаллическое тело расширяется.

К каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц. Это число ближайших соседних частиц называется *координационным числом*.

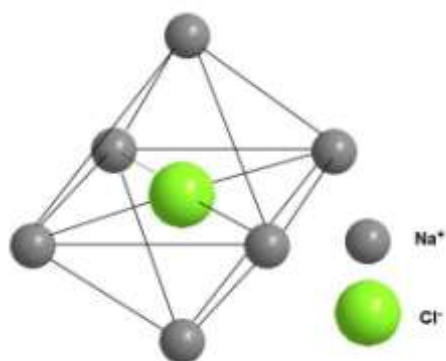


Рис. 6. Элементарная ячейка NaCl

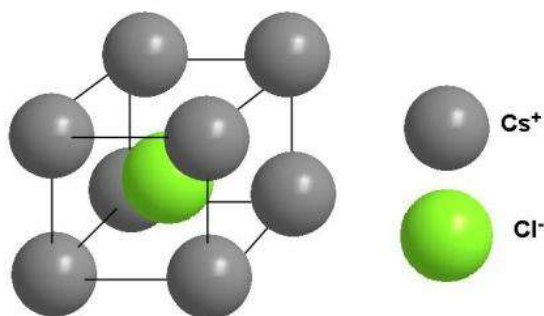


Рис. 7. Элементарная ячейка CsCl

Элементарной ячейке NaCl соответствует *гранецентрированная* кубическая упаковка (рис. 6), а ячейке кристалла CsCl – *объемноцентрированная* кубическая упаковка (рис. 7). Названия упаковок говорят сами за

себя: у гранецентрированной есть частица в центре каждой грани куба, а у объемноцентрированной – частица находится в центре куба. Существуют и другие способы плотной упаковки. От способа плотной упаковки зависит форма кристалла. А цвет, прочность, температура плавления и многие другие физические свойства зависят от частиц, которые составляют кристаллическую решетку и способа их связывания друг с другом.

Ионные кристаллы представляют собой кристаллы, состоящие из ионов, связанных между собой электростатическим притяжением. Примерами таких кристаллов являются галогениды щелочных металлов, в том числе фторид калия, хлорид калия, бромид калия, иодид калия, фторид натрия и другие комбинации ионов натрия, цезия, рубидия и лития с ионами фтора, брома, хлора и иода (рис. 8). Ионные кристаллы обычно имеют высокую температуру плавления и хорошо растворимы в полярных растворителях (в частности, в воде).

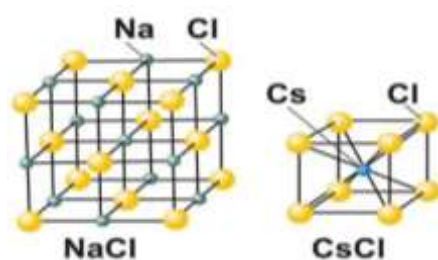


Рис. 8. Ионные кристаллические решётки хлорида натрия и хлорида цезия

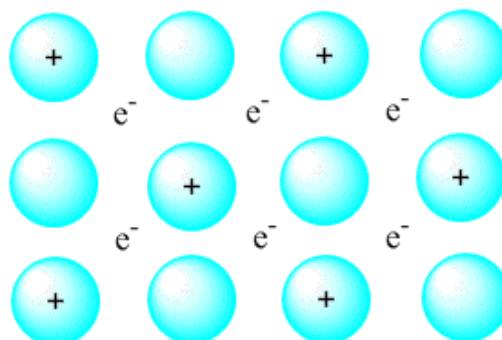


Рис. 9. Упрощенная модель электронного строения металлического кристалла

Металлические кристаллы. На внешней электронной оболочке элементов-металлов недостаточно электронов для образования полноценной ковалентной или ионной связи. Поэтому в газообразном состоянии большинство металлов состоит из одноатомных молекул. Часть атомов металла в кристалле отдают в пространство между атомами свои валентные электроны, превращаясь в ионы (рис. 9). Переход электронов между нейтральными и ионизированными атомами металла происходит без затрат энергии. Часть электронов при этом всегда оказывается в пространстве между атомами в виде «электронного газа». Эти свободные электроны, во-первых, удерживают атомы металла на определенном равновесном расстоянии друг от друга. Во-вторых, они придают металлам характерный металлический блеск (свободные электроны могут взаимодействовать с квантами света). В-третьих, свободные электроны обеспечивают металлам хорошую электропроводность и теплопроводность.

Молекулярный кристалл – кристалл, образованный из молекул. Они построены из отдельных молекул, которые удерживаются рядом друг с другом силами межмолекулярного взаимодействия. Такие силы могут иметь различную природу – например, у воды это водородные связи. Молекулы также могут связываться друг с другом слабым электростатическим диполь-дипольным взаимодействием, т.е. притяжением разноименных частичных зарядов (как в кристаллических органических веществах). Это могут быть и межмолекулярные силы, возникающие при поляризации одних молекул другими в результате случайного перераспределения электронной плотности в одной из молекул. Силы межмолекулярного взаимодействия слабее химических связей, поэтому молекулярные кристаллы непрочные. Хороший пример – молекулярные кристаллы льда, в которых молекулы H_2O располагаются в строгом порядке относительно друг друга (рис. 10). Отдельные молекулы воды связаны друг с другом водородными связями (показаны пунктирными линиями) в строгом порядке. Это приводит к причудливым симметричным формам кристаллов.

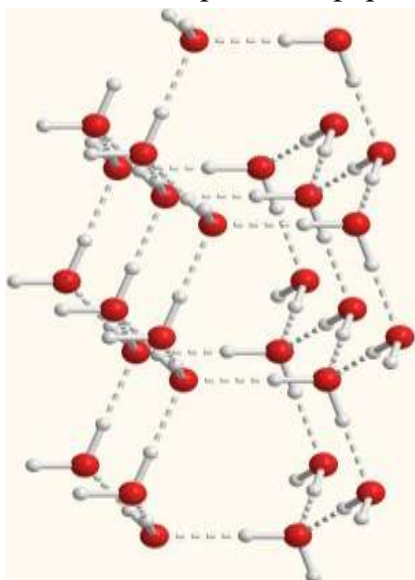


Рис. 10. Молекулярный кристалл льда (красные шарики - атомы кислорода, белые шарики - атомы водорода в молекулах H_2O)

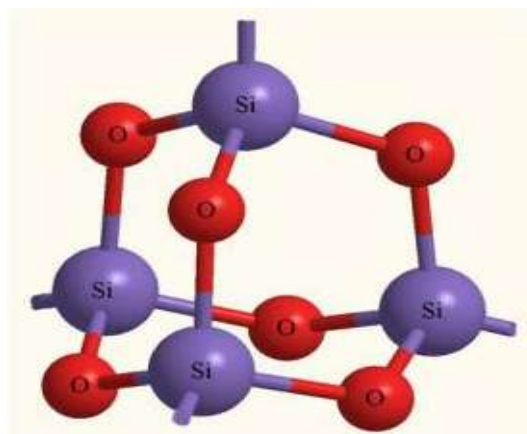


Рис. 11. Строение атомного кристалла оксида кремния SiO_2

Для типичных молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, большие коэффициенты теплового расширения, высокая сжимаемость, малая твёрдость. В обычных условиях большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики. Некоторые молекулярные кристаллы, например, органические красители – полупроводники. Фазовые превращения молекулярных кристаллов – плавление, возгонка, полиморфные переходы происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул.

Наконец, существуют очень прочные кристаллы, в которых атомы в решетке удерживаются прочными ковалентными связями. Такие кристаллы называются *ковалентными каркасными кристаллами* или *атомными кристаллами*. Мельчайшими структурными частицами в них являются отдельные атомы, связанные ковалентными или полярными ковалентными связями в «бесконечный» трехмерный каркас. Благодаря этому вещества с атомной кристаллической решеткой обладают высокой механической прочностью, не имеют запаха и нерастворимы в воде.

На рис. 11 изображен фрагмент атомной кристаллической решетки оксида кремния SiO_2 (песок, кварц). Атомы кремния и кислорода связаны между собой прочными полярными ковалентными связями. Большой диаметр атомов кремния препятствует образованию кратных связей. Если бы SiO_2 был устроен так же, как CO_2 , то, скорее всего, он был газообразным. В этом случае мы лишились бы не только песчаных пляжей, стекла, керамики, многих драгоценных камней (таких как горный хрусталь и аметист), но и бетонных сооружений и еще множества строительных материалов, в состав которых входит оксид кремния. Кроме того, с поверхности Земли исчезло бы огромное количество силикатных минералов.

Еще один атомный кристалл – это алмаз (рис. 12). Он состоит только из одного элемента углерода. В алмазе каждый 4-х валентный атом углерода связан с другим атомом углерода ковалентной связью и количество таких связанных в каркас атомов чрезвычайно велико.



Рис. 12.
Структурная формула алмаза

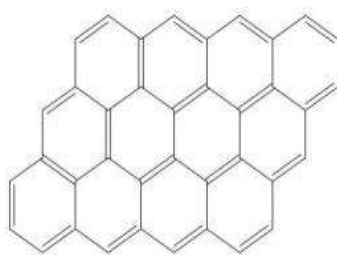
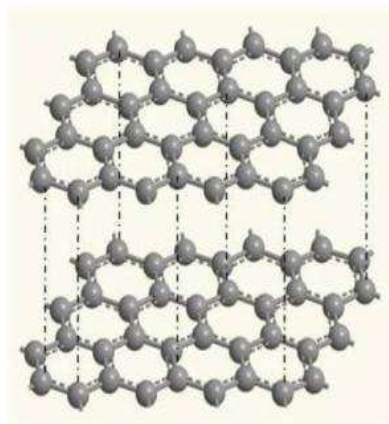


Рис. 13. Структурная формула участка одного слоя графита и пространственное расположение атомов в кристаллической решетке графита



В кристалле графита атомы углерода связаны по-иному (рис. 13). Они объединены в слои, состоящие из плоских шестиугольников. В первом приближении можно представить, что в этих шестиугольниках атомы углерода связаны между собой чередующимися простыми и двойными связями.

Расстояние между отдельными слоями в графите довольно велико, а силы взаимодействия между ними довольно слабы, поэтому графит может расщепляться на тонкие чешуйки.

Графит и алмаз очень несхожи по своим свойствам. Графит – непрочное вещество, его легко превратить в порошок. Совсем другие свойства проявляет алмаз. Он настолько тверд, что оставляет царапины на большинстве материалов. Алмаз проверяют на подлинность, царапая им стекло.

Когда химический элемент образует два или больше простых веществ, различных по строению и свойствам, такое явление называется *аллотропией*. Графит и алмаз – две аллотропные модификации углерода. Аллотропные модификации при определенных условиях могут переходить друг в друга. Например, при очень высоких давлениях и температурах графит может переходить в алмаз. Именно так из графита делают искусственные алмазы.

Иногда твердые вещества обладают комбинацией свойств кристаллов разного типа. Это связано с тем, что между металлами и неметаллами нет строго очерченной границы. Например, атомный кристалл кремния частично проявляет свойства металлического кристалла (является полупроводником). Проводят электрический ток и кристаллы графита (но не алмаза). Металлические кристаллы s- и p-элементов часто мягкие и легкоплавкие, однако у многих металлов d-элементов (титан, железо, медь, вольфрам и т.д.) связь внутри металлического кристалла дополняется ковалентным перекрыванием между частично заполненными d-орбиталями. Это придает таким металлам в твердом состоянии свойства атомных кристаллов – твердость и тугоплавкость.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая связь?
2. Какой тип связи присутствует в молекуле азотной кислоты?
3. Какие частицы находятся в узлах металлической кристаллической решетки?
4. Для веществ с какой связью характерна высокая электро- и теплопроводность?
5. Что характеризует валентность атома?
6. Чему равна степень окисления металлов?
7. В какой из приведенных ниже молекул степень окисления элемента равна нулю, а валентность – единице?
а) H_2O ; б) F_2 ; в) NH_3 ; г) HCl ; д) N_2 .
8. Вещества с каким типом кристаллической решетки имеют наибольшую температуру плавления?

5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

При протекании химических процессов практически наиболее важными являются два типа закономерностей – энергетические и временные. Первые изучает химическая термодинамика, вторые – химическая кинетика. Изначально термодинамика – это наука о «движении тепла». Она возникла в начале XIX века как теоретическая база создания тепловых машин, послуживших основой промышленной революции. Позднее стало ясно, что термодинамика описывает энергетические состояния и их изменения в системах, состоящих из огромного числа элементов, находящихся в состоянии внутреннего равновесия.

Законы термодинамики универсальны для неживой и живой природы, но, их формулировки не подразумевают конкретную сущность процессов, происходящих при нагревании воды или при развитии эмбриона. Термодинамика наука феноменологическая (от слова феномен – явление). Феноменологические теории, в отличие от атомно-молекулярных, изучают закономерности, не связанные с конкретной структурой вещества. Любую часть окружающего мира, изученную и описанную с позиций термодинамики, называют системой. Следует отметить, что методы термодинамики приложимы только к макроскопическим системам, состоящим из большого числа частиц.

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Физические и химические явления в термодинамике исследуются с помощью основных законов термодинамики. Состояние рассматриваемых объектов в термодинамике определяется непосредственно измеряемыми величинами, характеризующими вещества; механизм процесса и сама структура вещества не рассматриваются.

В химической термодинамике изучаются:

1. Тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов.
2. Фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей.
3. Химическое равновесие.

Система – тело или несколько тел, находящихся во взаимодействии между собой (диффузия, теплообмен, химическая реакция) и отделенных от окружающей среды. Состояние системы в термодинамике определяется с помощью набора переменных, называемых *параметрами состояния* и характеризующих термодинамическое состояние при равновесии. Всякое изменение, происходящее в системе и связанное с изменением хотя бы одного

из параметров состояния, называется *термодинамическим процессом*. Системы имеют определенные границы, отделяющие их от внешней среды, и могут быть гомогенными или гетерогенными.

Гомогенная система – система, в которой все макроскопические свойства в любых ее частях имеют одно и то же значение или непрерывно меняются от точки к точке. Примеры: ненасыщенные растворы, пар, газовые смеси. Составленные части гомогенной системы не могут быть выделены из нее с помощью простых механических приемов (фильтрования, отбора и т. д.).

Гетерогенная система – система, составные части которой отделены друг от друга видимыми поверхностями раздела, на которых происходят резкие скачкообразные изменения какого-либо свойства. Примеры: насыщенный раствор какой-либо соли, находящийся в равновесии с кристаллами этой соли, две несмешивающиеся жидкости и т. д. Составные части таких систем могут быть отделены друг от друга с помощью механических операций.

Совокупность тел, энергетически взаимодействующих между собой и с другими телами, обменивающихся с ними веществом, называется *термодинамической системой (ТДС)*.

Системы делят на *изолированные* (системы, которые не обмениваются энергией и веществом с другими системами), *открытые* (системы, которые обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией), *закрытые* (системы, в которых есть только обмен энергией).

Любая ТДС характеризуется параметрами: *температура, давление, плотность, концентрация, мольный объем*. Функции состояния термодинамической системы можно разделить на две группы: экстенсивные и интенсивные. *Экстенсивное свойство* системы прямо пропорционально массе системы и обладает аддитивностью: объем V , энтальпия H , внутренняя энергия $U_{\text{вн}}$, энтропия S , термодинамический потенциал G , число Фарадея F . *Интенсивное свойство* системы не зависит от массы системы и не обладает свойством аддитивности: теплота Q , работа A , температура T , давление P .

Давление – параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Оно характеризует взаимодействие системы с внешней средой.

Температура определяет меру интенсивности теплового движения молекул. Значение градуса температуры и начало ее отсчета произвольны. В термодинамике пользуются абсолютной шкалой температур. Начальной точкой этой шкалы является значение предельно низкой температуры – абсолютный нуль, равный $273,15^{\circ}\text{C}$.

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии – *уравнение состояния*. Вследствие взаимосвязи между свойствами системы для определения ее состояния достаточно указать лишь некоторое число свойств. Так, состояние газа можно считать заданным, если указаны два параметра, например, температура и объем, а значение третьего параметра – давления можно определить из уравнения состояния:

$$P = f(V, T),$$
$$f(P, V, T) = 0.$$

Это уравнение является уравнением поверхности, построенной на трех взаимно перпендикулярных осях, каждая из которых соответствует одному термодинамическому параметру. Таким образом, термодинамическая поверхность – геометрическое место точек, изображающих равновесные состояния системы в функциях от термодинамических параметров.

Представим изолированный сосуд, который разделен полупроницаемой перегородкой. В первой части сосуда температура T_1 , во второй – температура T_2 , $T_1 > T_2$. Молекулы, ударяясь о полупроницаемую перегородку, будут отдавать часть энергии, а другие – принимать ее, без механического перемещения. Форма передачи энергии от одной части системы к другой называется теплотой Q . Мера переданной энергии от одной системы к другой – количество теплоты. Q не является функцией состояния.

Работа процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Обмен энергией между системой и внешней средой обуславливается работой, совершаемой этой системой: $A = PdV$. Работа определяется суммой произведений сил, действующих на систему сил (давления и изменения объема). Работа и теплота являются количественными характеристиками двух форм обмена энергией между системой и окружающей средой.

Внутренняя энергия системы складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, энергии внутримолекулярного колебательного движений атомов и атомных групп, энергии, заключающейся в ядрах атомов, энергии межмолекулярного взаимодействия. $U_{вн}$ является полным дифференциалом, не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояний системы, однозначно непрерывна и конечна. Абсолютное значение $U_{вн}$ определить нельзя, можно определить только ее изменения.

Q и A качественно и количественно характеризуют форму передачи энергии, взаимосвязь между Q , A , $U_{вн}$ устанавливает первый закон термодинамики.

Особую форму в термодинамике имеет время. Оно лишено такого своего качества, как длительность и проявляется только как фиксация качественных изменений. В термодинамике не рассматривается ход процесса, а только его результат. Результатом же в классической термодинамике всегда является равновесное состояние системы и среды.

Равновесное состояние характеризуется неизменностью параметров во времени. Событие в термодинамике – это изменение равновесных параметров в ходе термодинамического процесса.

По разным признакам в термодинамике процессы классифицируются так:

1. По конечному результату – разомкнутые и циклические, в результате которых параметры приобретают исходные значения.

2. По характеру взаимодействия с окружающей средой: обратимые и необратимые. Обратимые процессы не оставляют изменений в окружающей среде.

3. По местонахождению причины: самопроизвольные (причина – в самой системе) и вынужденные (причина – в окружающей среде)

4. По пути проведения процесса: изотермический (при постоянной температуре), изобарический или изобарный (при постоянном давлении), изохорический (при постоянном объеме), адиабатический (без обмена энергией с окружающей средой).

5.1. Законы термодинамики

Термодинамика строится на 4 законах (постулатах, началах).

Нулевой закон термодинамики.

Две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей, находятся в равновесии и друг с другом. При этом все три системы характеризуются одинаковым значением определяющего это равенство параметра – температуры (сформулирован Р.Г. Фаулером в 1931 г.).

Абсолютная температура в Кельвинах T характеризует среднюю кинетическую энергию хаотического движения, приходящуюся на 1 степень свободы частицы системы:

$$E = 1/2 ikT,$$

где i – число степеней свободы, k – постоянная Больцмана, E – средняя кинетическая энергия хаотического движения. $i=3$ для одноатомных молекул (три направления свободного движения), $i=5$ для двухатомных (свободное движение плюс два вращения), $i=6$ для трехатомных и более (свободное движение плюс три вращения).

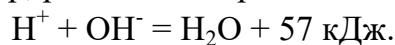
Первый закон термодинамики.

Формулировки закона:

1. Общий запас энергии в изолированной системе остается постоянным.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
3. Невозможно построить вечный двигатель первого рода, который бы давал механическую энергию, не затрачивая на это определенное количество молекулярной энергии.
4. Количество теплоты, подводимое к системе, расходуется на изменение $U_{вн}$ и совершаемую работу.
5. $U_{вн}$ – функция состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Для термохимических расчетов закон сохранения энергии используется в формулировке Г.И. Гесса: *когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов (1840).*

Энергетический эффект химической реакции может проявляться как чисто тепловой, связанный с изменением внутренней энергии системы, например, реакция нейтрализации в разбавленном растворе:



В этом случае весь тепловой эффект ΔQ при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии $\Delta Q_v = \Delta U$.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, выделяющейся в экзотермических процессах или поглощающееся в эндотермических процессах при осуществлении реакции при постоянном давлении или постоянном объеме и равенстве температур начального и конечного состояний системы. Изучением тепловых эффектов реакций занимается термохимия.

Однако если смешать в пробирке водные растворы карбоната натрия и соляной кислоты и быстро закрыть пробирку пробкой, то через некоторое время система совершит механическую работу «выстрелив» пробкой. При этом температура растворов после реакции практически не изменяется. Работа совершается, когда повышенное давление в закрытой пробирке уравновешивается с атмосферным после вылетания пробки. Таким образом, можно описать работу, как работу расширения газа, совершенную при постоянном давлении (изобарный процесс): $p\Delta V$.

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе. Эта функция называется *энтальпия*:

$$\Delta Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Другое определение: разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса. Существуют таблицы, содержащие данные по стандартным энтальпиям образования веществ ΔH°_{298} . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования 1 моля из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации при 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1М (1 моль/л). Знак энтальпии определяется «с точки зрения» самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Стандартные изменения энтальпии для наиболее важных процессов:

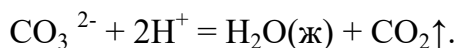
- энтальпия образования: изменение энтальпии при образовании одного моля вещества из элементов, находящихся в их стандартных состояниях;
- энтальпия связи, или энтальпия диссоциации связи: изменение энтальпии при разрыве одного моля связей в газовой фазе;
- энтальпия гидратации, или растворения: изменение энтальпии при растворении одного моля вещества в воде вплоть до бесконечного разбавления;
- энтальпия кристаллической решетки: изменение энтальпии при разрушении кристалла на составляющие его частицы и удалении их на бесконечное расстояние друг от друга;
- энтальпия атомизации: изменение энтальпии при образовании одного моля атомов в газовой фазе из элемента, находящегося в стандартных условиях.

5.2. Пример решения задачи

1. Рассчитать изменение энтальпии при реакции раствора соды с раствором соляной кислоты:



Реакция происходит при сливании двух растворов, а в таблицах есть значения ΔH°_{298} для твердых солей и газообразного хлороводорода. Чтобы произвести правильный расчет, нужно уточнить, что в растворе протекает реакция:

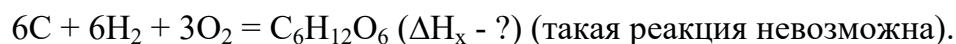


Справочные величины ΔH°_{298} , кДж/моль равны: -677 (CO_3^{2-}), 0 (H^+), -286 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$), -394 (CO_2). По закону Гесса изменение энтальпии при реакции равно:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Sigma \Delta H^{\circ}(\text{прод.}) - \Sigma \Delta H^{\circ}(\text{исх.}) = (-286 + -394) - (-677 + 0) = -3 \text{ кДж.}$$

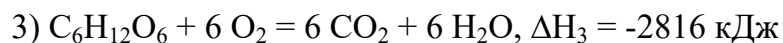
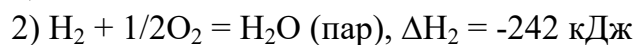
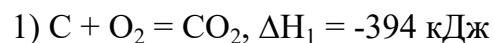
2. Термохимический расчет сложной реакции.

Энтальпию образования глюкозы нельзя определить прямым экспериментом:



$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ ($\Delta H_y - ?$) (реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами).

Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:



Складываем уравнения, «разворачивая» третье, тогда

$$\Delta H_x = 6\Delta H_1 + 6\Delta H_2 - \Delta H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ кДж/моль.}$$

Очевидно, что ΔH_y соответствует процессу, обратному фотосинтезу, т.е. горению глюкозы. Тогда $\Delta H_y = -\Delta H_3 = +2816 \text{ кДж}$

Обратите внимание, что при решении не использованы данные по строению глюкозы и не рассматривался механизм ее горения.

Второй закон термодинамики.

В XIX веке авторитетные химики Ю. Томсен и М. Бертелло полагали, что самопроизвольно протекают только экзотермические процессы. Это правило не противоречит первому закону термодинамики и часто оправдывается на практике. Однако известны и самопроизвольные процессы, идущие с поглощением тепла – самопроизвольные эндотермические процессы. Если взять стаканчик с сухой солью (роданид аммония или нитрат калия), поставить его на мокрую фанерку, налить немного воды и перемешать, то соль растворится с таким поглощением тепла, что стаканчик покроется инеем и примерзнет к фанерке. Чем объясняется такое явление?

Рассмотрим ещё одну функцию состояния, которую ввел в термодинамику Р. Клаузиус в 1865 г. при анализе к.п.д. тепловой машины. Оказалось, что для обратимых тепловых процессов, протекающих при постоянной температуре, изменение некоторой величины S связано с количеством энергии, передаваемой в форме тепла ΔQ_T следующим соотношением:

$$\Delta S = \Delta Q_T/T.$$

Величина S является функцией состояния, поскольку зависит только от природы и параметров системы T , P и V и не зависит от того, каким пу-

тем система приходит из начального в конечное состояние. Эта функция имеет размерность Дж/К и называется *энтропией*. Энтропия – экстенсивная функция состояния, поэтому для удобства сравнения различных систем (а в химии системы различаются по составу) чаще используется удельная характеристика – энтропия одного моля вещества в системе, имеющая размерность Дж/(моль·К).

В правой части уравнения – строго фиксированная температура, а потому передаваемое здесь тепло не изменяет среднюю кинетическую энергию частиц в системе. Поскольку тепло – это та часть кинетической энергии частиц системы, которая связана исключительно с хаотическим движением, можно сказать, что понятие тепла выявляет особую качественную характеристику системы – её хаотичность, а энтропия – количественная мера хаотичности системы. Второй закон термодинамики называют законом направленности процесса в изолированной системе (закон роста энтропии).

Второй закон в отличие от первого изучает все процессы, которые протекают в природе, и эти процессы можно классифицировать следующим образом: самопроизвольные, несамопроизвольные, равновесные, неравновесные. Самопроизвольные процессы делятся на обратимые и необратимые.

Необратимые процессы идут без затраты работы, протекают самопроизвольно лишь в одном направлении. Это такие изменения состояния в изолированной системе, когда при обращении процессов свойства всей системы меняются. К ним относятся:

- теплопроводность при конечной разности температур;
- расширение газа при конечной разности давлений;
- диффузия при конечной разности концентраций.

Обратимыми процессами в изолированной системе называются такие процессы, которые можно обратить без каких-либо изменений в свойствах этой системы. К ним относятся механические процессы в системе, где отсутствует трение (идеальная жидкость, ее движение, незатухающие колебания маятника в вакууме, незатухающие электромагнитные колебания и распространение электромагнитных волн там, где нет поглощения), которые могут возвратиться в начальное состояние.

Самопроизвольные – процессы, которые идут сами собой, на них не затрачивается работа, они сами могут производить ее (движение камней в горах, кусок натрия с большой скоростью движется по поверхности воды, так как идет выделение водорода).

Несамостоятельные – процессы, которые не могут идти сами собой, на них затрачивается работа.

Изменение энтропии в процессах: в самопроизвольном процессе $\Delta S > Q_{\text{мин}}/T$; в равновесном процессе $\Delta S = Q_{\text{мин}}/T$; в несамопроизвольном процессе $\Delta S < Q_{\text{мин}}/T$.

Для изолированной системы, где $\Delta Q = 0$: в самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$; в равновесном процессе $\Delta S = 0$; в несамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$.

В общем случае энтропия изолированной системы увеличивается или остается постоянной: $\Delta S \geq 0$. Понятие энтропии возникло из полученных ранее формулировок второго закона термодинамики. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы.

Постулаты второго закона термодинамики:

1. Постулат Клаузиуса: не может быть перехода тепла от менее нагретого к более нагретому телу.

2. Постулат Томсона: теплота наиболее холодного тела не может служить источником работы.

3. Теорема Карно–Клаузиуса: все обратимые машины, совершающие цикл Карно с участием одного и того же нагревателя и одного и того же холодильника, имеют одинаковый коэффициент полезного действия, независимо от рода рабочего тела.

Превращение энергии в живой клетке

Солнечные лучи, поглощаясь зеленым листом, осуществляют процессы фотосинтеза, при которых энергия света $E_c = nh\nu$ (n – число поглощенных хлорофиллом фотонов; ν – частота электромагнитных колебаний, h – постоянная Планка) превращается в химическую энергию E_x , «запасенную» в органических соединениях, например, в глюкозе. Химическая энергия глюкозы превращается в ходе клеточного окисления частично в тепло, а частично – в другую форму химической энергии, в энергию макроэргических связей АТФ. За счет гидролиза АТФ может происходить перенос веществ из области меньшей в область большей концентрации (осмотическая работа), перенос ионов в область более высокого электрического потенциала (электрическая работа), в организме животного – сокращение мышц (механическая работа). При этом происходит перевод части химической энергии АТФ в осмотическую электрическую и механическую энергию.

Третий закон термодинамики

При стремлении температуры к нулю, энтропия для равновесных состояний также стремится к нулю. Хотя достижение такого состояния невозможно из-за квантовой природы движения и запрещено соотношением неопределенностей Гейзенберга, но численные значения «нулевой энтропии» столь малы, что не мешают составить таблицы абсолютных значений стандартных энтропий веществ S°_{298} (Дж/моль·К).

5.3. Использование термодинамических параметров в химии

Свободная энергия Гиббса (энергия Гиббса, потенциал Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал) – это величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях. Математически это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS$$

Энергию Гиббса можно понимать как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.). Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора – энтропийный $T\Delta S$ и энтальпийный ΔH . Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение энергии Гиббса ΔG :

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса при заданной температуре: при $\Delta G < 0$ реакция возможна; при $\Delta G > 0$ реакция невозможна; при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии. Обратите внимание, что речь идёт исключительно о принципиальной возможности протекания реакции. В реальных же условиях реакция может не начинаться и по кинетическим причинам.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энтальпийного и энтропийного факторов.

Знак		Возможность самопроизвольной реакции
ΔH	ΔS	
+	-	Нет
-	+	Да
-	-	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие виды энергии не включает в себя внутренняя энергия?
2. Какие процессы могут протекать в изолированной системе?
3. Как называются процессы, происходящие в системе при постоянном давлении (температуре, давлении)?
4. Что называется стандартной энтальпией образования соединения?
5. Что такое тепловой эффект реакции и как его можно вычислить?
6. Каким эффектом сопровождаются самопроизвольные процессы в системе, находящейся при постоянных T и P ?
7. Сформулируйте закон Г. Гесса для химической реакции.

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции и являются предметом химической кинетики.

Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выразить как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности – электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д.

Наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени. В случае необратимых химических процессов концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{исх} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{прод} > 0$).

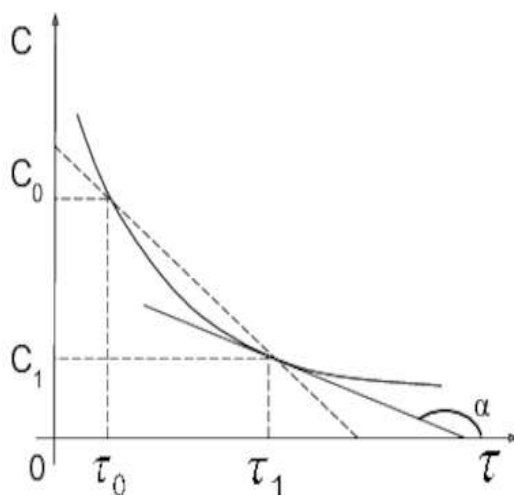


Рис. 14. Кинетическая кривая

Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени $\Delta\tau$ записывается следующим образом:

$$V_{cp} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная от концентрации по времени:

$$V_{\text{ист}} = \frac{dC}{d\tau}$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая (рис. 14). Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой. Истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} = \pm \operatorname{tg} \alpha$$

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции неодинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось.

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т.д.

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит т. н. основной постулат химической кинетики: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.*

Для реакции $aA + bB + dD + \dots \rightarrow eE + \dots$ можно записать:

$$V = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_D^z$$

Скорость простой реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагентов в степени их стехиометрических коэффициентов. Коэффициент пропорциональности k есть константа скорости химической реакции. *Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.* Уравнение отражает закон действующих масс (К. Гульдберг, П. Вааге (1867), Я. Вант-Гофф (1877)).

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется кинетическим уравнением химической реакции. Чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и по-

казателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Эти показатели степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (x , y и z) есть частный порядок реакции по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ($x + y + z$) представляет собой общий порядок реакции. Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и не может определять характера протекания этой реакции во времени.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции.

Реакции нулевого порядка. Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид: $V = k_0$. Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

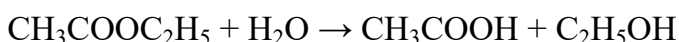
Реакции первого порядка. Реакции первого порядка $A \rightarrow B$ характеризуются кинетическим уравнением вида:

$$V = k_1 C_A = k_1 \frac{dC}{d\tau}$$

Реакции второго порядка. Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет $V = k_2 \cdot C_A^2$ либо $V = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$. В первом случае концентрации исходных веществ одинаковы, во втором – различны.

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие, физический смысл которого для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций. В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции. В общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции.

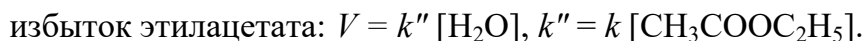
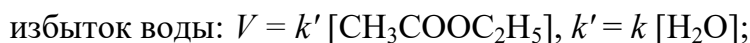
Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилацетата:



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости. Кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

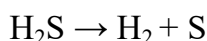


В этих случаях мы имеем дело с реакцией псевдопервого порядка.

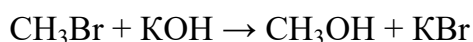
Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

Элементарными (простыми) называют реакции, идущие в одну стадию. Их принято классифицировать по *молекулярности* – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:

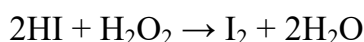


Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, никакой четко определенной взаимосвязи между понятиями молекулярности и порядка реакции не существует, поскольку порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность – механизм реакции.

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики.

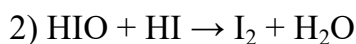
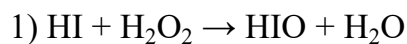
Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, кинетика и механизм которой хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка, её кинетическое уравнение имеет следующий вид:



Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной:



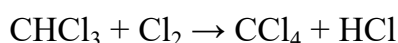
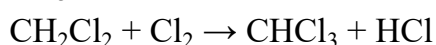
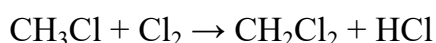
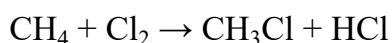
Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой *лимитирующей*.

Сложные реакции подразделяются:

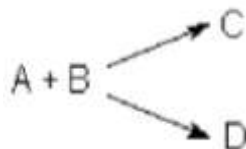
1. *Последовательные реакции*, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии. Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



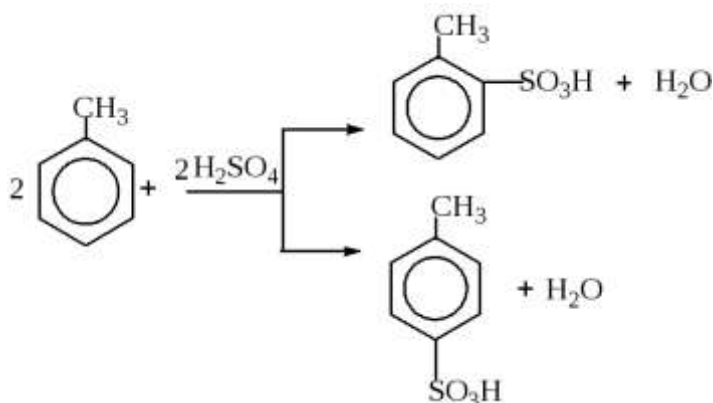
Примером последовательных реакций является процесс хлорирования метана:



2. *Параллельные реакции*, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции:



Параллельно по двум и более механизмам может протекать распад ядер атомов некоторых радиоактивных элементов. Особенно часто параллельные реакции встречаются в органической химии. Например, при сульфировании толуола серной кислотой могут одновременно образоваться орто- и парасульфопроизводные:

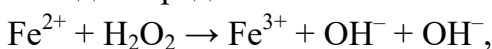


3. *Сопряженные реакции*, протекающие следующим образом:

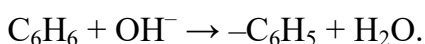
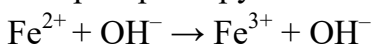


причем одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название актор, вещество В – индуктор, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – акцептор.

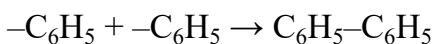
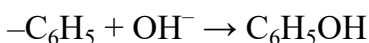
Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



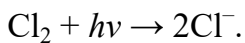
Происходит также рекомбинация радикалов:



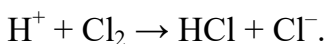
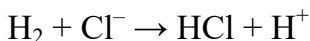
Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала OH^- .

4. *Цепные реакции*, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые показаны на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

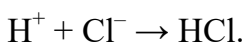


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

3. Обрыв цепи (рекомбинация):

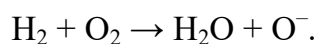


Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

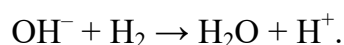
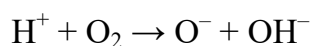
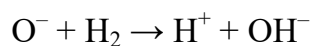
Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции - реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей.

Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом.

1. Инициация:



2. Развитие цепи:



6.1. Влияние температуры на скорость реакции

Константа скорости реакции есть функция от температуры. Повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры сделана Я. Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило: *при повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2-4 раза.*

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть температурный коэффициент константы скорости реакции γ . Математически правило Я. Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Правило Я. Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы ка-

ждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут приводить к реакции только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации. *Энергия активации* есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A характеризует частоту столкновений реагирующих молекул, В рамках теории активных соударений A зависит от температуры, но эта зависимость достаточно медленная: $A = a \cdot \sqrt{T}$. Оценки этого параметра показывают, что изменение температуры в диапазоне от 200 до 300°C приводит к изменению частоты столкновений A на 10%. Уравнение Аррениуса стало одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации – важной количественной характеристикой реакционной способности веществ.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе, и перераспределения электронной плотности.

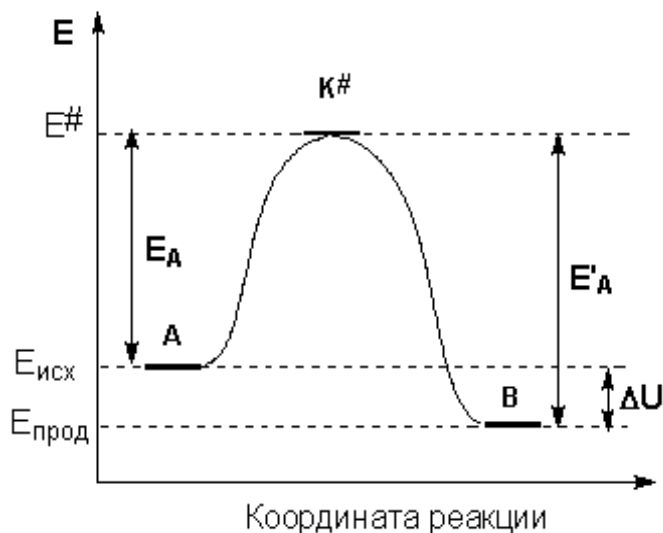


Рис. 15. Энергетическая диаграмма химической реакции

Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер (рис. 15). Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов.

6.2. Кинетика гетерогенных химических реакций

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. Диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. Активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности.
3. Химическое превращение адсорбированных частиц.
4. Десорбция образовавшихся продуктов реакции.
5. Диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 называются диффузионными, стадии 2, 3 и 4 - кинетическими.

Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (т.н. кинетическая область гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (диффузионная область гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

6.3. Каталитические процессы

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая, в свою очередь, зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в структуру активированного комплекса могут входить вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами, и в этом случае изменяется и величина энергии активации процесса.

В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными. Различают положительный и отрицательный катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), отрицательный

катализ называют ингибированием. Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 16). Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

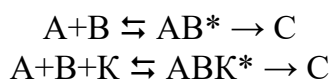
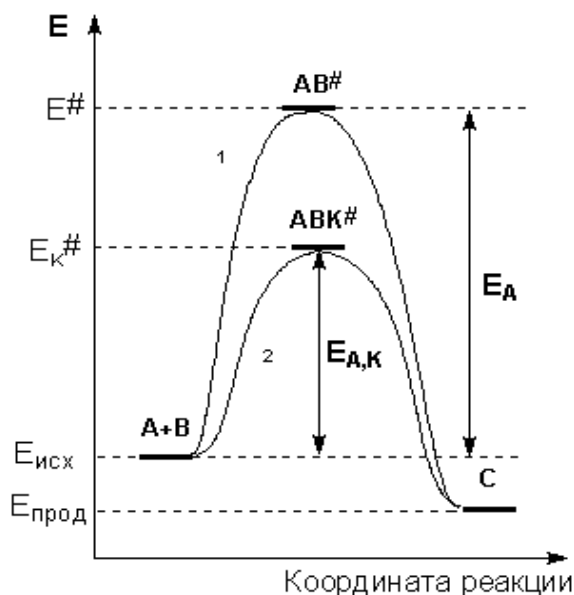


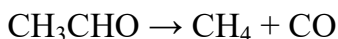
Рис. 16. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

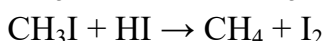
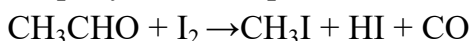
Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:

Наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ. *Гомогенный катализ* – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты. Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:

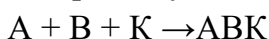


Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль, константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

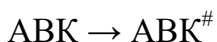
Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться.

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

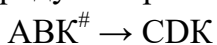
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



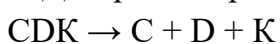
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. Высокая активность, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами.

2. Высокая специфичность.

3. Высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

Для объяснения механизма каталитических реакций предложены три группы теорий: геометрические, электронные и химическая.

В геометрических теориях основное внимание обращено на соответствие между геометрической конфигурацией атомов активных центров катализатора и атомов той части, реагирующих молекул, которая ответственна за связывание с катализатором.

Электронные теории исходят из представления, что хемосорбция обуславливается электронным взаимодействием, связанным с переносом заряда, т.е. эти теории связывают каталитическую активность с электронными свойствами катализатора.

Химическая теория рассматривает катализатор как химическое соединение с характерными свойствами, которое образует химические связи с реагентами, в результате чего формируется нестабильный переходный комплекс. После распада комплекса с высвобождением продуктов катализатор возвращается в исходное состояние. Последняя теория считается сейчас наиболее адекватной.

Вопросы для самоконтроля

1. От чего зависит скорость любой химической реакции?
2. Что является мерой влияния температуры на скорость химической реакции?
3. Что необходимо предпринять для увеличения скорости химической реакции $Mg(T) + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$?
4. Сколько стадии можно выделить в гетерогенной реакции?
5. Какая величина характеризует формально-кинетическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ?
6. Какая из перечисленных величин является функцией времени:
а) скорость реакции б) константа скорости реакции
в) порядок реакции г) стехиометрический коэффициент.
7. Как иначе называют последовательные реакции?
8. Как влияют катализаторы на скорость химической реакции?

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Из термодинамики известно, что протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$, $dF < 0$). Очевидно, что рано или поздно система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции $Y=f(x)$ является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной: $dY=0$; $d^2Y > 0$. Таким образом, условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

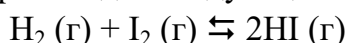
$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, d^2G > 0$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, d^2F > 0.$$

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Учение о равновесных состояниях – один из разделов термодинамики. Частным случаем термодинамического равновесного состояния является химическое равновесие. Химические реакции, которые протекают со сравнимыми скоростями в обоих направлениях, называются обратимыми. В таких реакциях образуются равновесные смеси реагентов и продуктов, состав которых далее уже не меняется со временем. Например, при нагревании происходят следующие превращения:



Состав этой равновесной системы не зависит от способа получения. Можно нагревать смесь газообразных водорода и йода, а можно взять для опыта чистый йодоводород – результат будет одним и тем же: образуется равновесная смесь трех веществ (H_2 , I_2 , HI) одного и того же состава. Для внешнего наблюдателя в такой системе химические превращения не происходят, но на самом деле здесь постоянно идут прямая и обратная реакции.

Допустим, для опыта взяли газообразные H_2 и I_2 . В первый момент времени еще нет HI , поэтому идет только прямая реакция, скорость которой (V_{np}) выражается кинетическим уравнением:

$$V_{np} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Здесь k_1 – константа скорости прямой реакции. Постепенно в смеси накапливается продукт реакции HI . Но в этих же условиях йодистый водород с заметной скоростью разлагается на исходные вещества: H_2 и I_2 . Скорость обратной реакции ($V_{обр}$) выражается кинетическим уравнением с константой скорости k_2 :

$$V_{обр} = k_2[\text{HI}]^2$$

Когда концентрация йодистого водорода достигнет определенной величины, скорости прямой и обратной реакции выравниваются:

$$V_{пр} = V_{обр}$$

В этом случае говорят, что наступило химическое равновесие. Количество содержащихся в равновесной системе веществ H_2 , I_2 и HI теперь не меняется со временем, если нет внешних воздействий на систему.

Химическим равновесием называется такое состояние химической системы, при котором количества исходных веществ и продуктов не меняются со временем.

Химическое равновесие носит динамический характер. Например, в приведенной реакции HI постоянно образуется и расходуется. Если добавить в такую равновесную смесь радиоактивный йод-131, то он быстро распределяется между молекулами I_2 и HI . Это говорит о постоянном переходе атомов йода из исходного вещества в продукт реакции и обратно.

Как можно сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов или в сторону образования исходных веществ? Ответ на этот вопрос подсказывают кинетические уравнения прямой и обратной реакций. Если добавлять в равновесную систему извне «лишний» водород, то возрастет величина молярной концентрации $[H_2]$ в кинетическом уравнении прямой реакции. Следовательно, увеличится скорость прямой реакции $V_{пр}$, а скорость обратной реакции $V_{обр}$ останется неизменной. В итоге израсходуется какая-то часть добавленного водорода, а равновесие сместится вправо, т.е. в сторону образования продукта реакции. Такой же эффект даст и введение в систему дополнительных порций I_2 . Напротив, добавление HI приведет к сдвигу равновесия влево. Это подтверждает кинетическое уравнение обратной реакции ($V_{обр}$), поскольку возрастет величина $[HI]^2$.

Таким образом, при попытке воздействовать на равновесную систему она «сопротивляется» такому воздействию. Действительно, добавление в равновесную систему H_2 или I_2 приводит к увеличению их расходования в прямой реакции. В итоге H_2 или I_2 в системе окажется меньше, чем было добавлено, зато возрастет количество HI . Наоборот, добавление HI приводит к более быстрому его расходованию в обратной реакции.

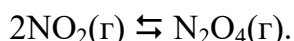
Способность равновесных систем «сопротивляться» внешним воздействиям носит общий характер и описывается принципом Ле Шателье:

Если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие.

Принцип Ле Шателье является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия. На самом деле не всякое воздействие может приводить к смещению равновесия, а только определяющее. Например, рассмотрим ту же реакцию между H_2 и I_2 . Давление в дан-

ной конкретной системе не является определяющим фактором, поскольку в прямой и обратной реакциях образуется одинаковое количество молекул газа. В итоге ни одна из реакций не получает преимущества при изменении концентраций газов и положение равновесия не меняется. Таким образом, для смещения равновесия надо изменять только те параметры, которые являются для данной реакции определяющими. В рассмотренном примере давление не является таким фактором.

Пример реакции, в которой важным для положения равновесия фактором является давление:



При комнатной температуре NO_2 – темно-коричневый газ. Продукт его димеризации N_2O_4 – бесцветен. Оба газа при обычных условиях присутствуют в смеси, т.е. находятся в химическом равновесии. Если увеличивать в такой равновесной химической системе давление, то равновесие сдвигается вправо – в сторону образования N_2O_4 . Дело в том, что при одновременном увеличении концентрации $[\text{NO}_2]$ и $[\text{N}_2\text{O}_4]$ преимущество получает прямая реакция. В ее кинетическое уравнение концентрация $[\text{NO}_2]$ входит в квадрате:

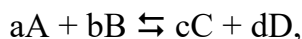
$$V_{np} = k_1[\text{NO}_2]^2;$$

$$V_{обр} = k_2[\text{N}_2\text{O}_4].$$

Происходящий при этом сдвиг равновесия вправо можно наблюдать экспериментально: при сжатии смеси газов она светлеет, поскольку уменьшается концентрация окрашенного NO_2 и возрастает концентрация бесцветного N_2O_4 .

Но на равновесные реакции в растворах изменение давления не оказывает заметного влияния, если только в реакции не выделяется какой-нибудь газ. Дело в том, что жидкости почти не сжимаются под давлением, и концентрации растворенных в них реагирующих веществ практически не изменяются (если это не газообразные реагирующие вещества).

С помощью кинетических уравнений прямой и обратной реакций можно вывести закон действующих масс для химического равновесия. Пусть происходит обратимая реакция:



a, b, c, d – коэффициенты перед веществами в химических уравнениях прямой и обратной реакций. В этом случае можно записать кинетические уравнения:

$$V_{np} = k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b,$$

$$V_{обр} = k_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d.$$

При наступлении равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равны $V_{np} = V_{обр}$ и можно записать:

$$k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b = k_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d$$

Из этого соотношения можно получить константу равновесия K_p , которая равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Это математическая запись закона действующих масс для химического равновесия. Численное значение K_p определяется экспериментально, характеризует положение равновесия при данной температуре и не меняется с изменением концентраций реагирующих веществ.

В отличие от закона действующих масс для скорости реакции, в математическом выражении для константы равновесия показатели степени a , b , c , d всегда равны стехиометрическим коэффициентам в равновесной реакции. Это связано с тем, что как бы не были сложны механизмы прямой и обратной реакций, в состоянии равновесия они должны обеспечить перенос исходных веществ в продукты реакции и обратно в точном соответствии с коэффициентами перед этими веществами в суммарном уравнении.

Можно качественно предсказывать направление смещения равновесия по кинетическим уравнениям. Например, для сложной гетерогенной химической реакции:



можно предсказать, что изменение давления не приведет к смещению равновесия. Здесь скорости прямой и обратной реакции зависят в основном от концентраций газов (которые при изменении давления меняются одинаково), а твердые вещества не входят в кинетические уравнения.

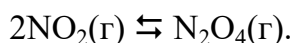
$$V_{np} = k_1[\text{CO}],$$

$$V_{obr} = k_2[\text{CO}_2].$$

Теплоту тоже можно рассматривать как «продукт» реакции. Следовательно, нагревание такой равновесной смеси должно приводить к активизации обратной реакции и смещению равновесия влево – в сторону образования исходных Fe_3O_4 и CO . Наоборот, отведение образующегося тепла (понижение температуры) будет уменьшать скорость обратной реакции и равновесие сдвинется вправо – в сторону продуктов FeO и CO_2 .

Можно не пользоваться для решения таких вопросов кинетическими уравнениями, а прямо применить принцип Ле Шателье. Действительно, при нагревании равновесной системы с оксидами железа она должна сопротивляться этому воздействию – то есть замедлять прямую реакцию, идущую с выделением тепла.

Точно так же можно решать вопрос о смещении равновесия при увеличении давления в системе:



Для того, чтобы «сопротивляться» увеличению давления, эта система должна активизировать реакцию, приводящую к уменьшению общего числа молекул в смеси. Такой реакцией является прямая реакция, в которой из двух молекул газа получается одна. Следовательно, преимущество получит прямая реакция, и равновесие сдвинется вправо.

7.1. Влияние температуры на положение равновесия

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Зависимость константы равновесия от температуры описывает уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

Для процесса, проходящего в изохорных условиях, используют уравнение изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}.$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции: $\Delta H < 0$ ($\Delta U < 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции: $\Delta H > 0$ ($\Delta U > 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Способы смещения химического равновесия играют большую роль в химической промышленности. Например, синтез аммиака является обратной, экзотермической, каталитической реакцией:



Принцип Ле Шателье позволяет качественно подобрать условия, наиболее подходящие для сдвига равновесия вправо, т.е. в сторону максимально возможного содержания аммиака в равновесной смеси. Это имеет

большое практическое значение – ведь чем больше равновесие сдвинуто вправо, тем больше аммиака можно получать в промышленной установке.

Принцип Ле Шателье говорит о том, что для смещения равновесия вправо нужно, во-первых, повышать давление. Действительно, при повышении давления система будет «сопротивляться» возрастанию концентрации газов – для этого активизируется прямая реакция превращения четырех молекул газа (одной молекулы N_2 и трех H_2) в две молекулы газообразного NH_3 . Во-вторых, необходимо отводить образующуюся в реакции теплоту, т.е. понижать температуру. Если температуру повышать, то обратная реакция ускорится в большей степени, поскольку она идет с поглощением теплоты. Однако если охлаждать реактор слишком сильно, то обе реакции замедляются и равновесие устанавливается слишком медленно.

В промышленности находят компромисс – давление в аппаратах синтеза аммиака держат настолько высоким, насколько может выдержать их конструкция, а температуру выбирают средней, при которой равновесие в системе наступает достаточно быстро и в то же время не слишком сильно смещено в сторону исходных веществ. Этой же цели служит и железный катализатор – он ускоряет наступление химического равновесия.

Промышленное получение аммиака из атмосферного азота имеет огромное значение для современной цивилизации. Азот – весьма инертное вещество и его соединения в виде полезных ископаемых (селитр) встречаются очень редко. В то же время растения нуждаются в азоте, поэтому современное сельское хозяйство требует интенсивного применения все большего количества азотных удобрений, которые делают на основе аммиака. Также аммиак служит сырьем для производства азотной кислоты, с участием которой осуществляются многие другие важнейшие промышленные процессы – от получения лекарств и взрывчатых веществ до переработки ядерного топлива.

7.2. Гетерогенные равновесия

Термодинамическую систему, свойства которой от точки к точке изменяются скачкообразно, называют гетерогенной. Такая система состоит из нескольких гомогенных частей. Гомогенную часть гетерогенной системы называют фазой. Каждая фаза характеризуется массой, геометрическими размерами, и, главное, наличием границы раздела, отделяющей ее от других фаз. Гетерогенными системами являются, например, жидкость – пар, твердый осадок – насыщенный раствор, твердое тело – газ. Равновесия, которые устанавливаются на границе раздела фаз, называют гетерогенными равновесиями.

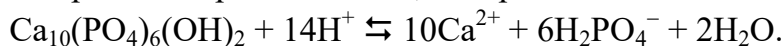
На смещение гетерогенного равновесия влияют следующие параметры.

1. Введение одноименного иона.

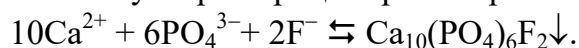
Важную роль в организме играют гетерогенные равновесия между ионами Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- и костной тканью, основу которой составляет гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для нормального функционирования организма вреден как недостаток кальция, так и его избыток.

При недостатке ионов Ca^{2+} возможно размягчение костной ткани, повышение хрупкости костей и другие негативные явления. При избытке ионов Ca^{2+} в организме самопроизвольно происходит смещение гетерогенного равновесия в сторону образования осадка, что может сопровождаться окостенением скелета, артритом и другими физиологическими отклонениями.

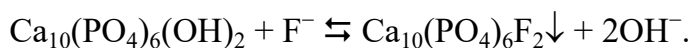
Распространенным заболеванием является кариес зубов. Эта патология также связана со смещением гетерогенного равновесия. Кариес зубов начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит частичное растворение гидроксиапатита, который входит в состав зубной эмали:



В качестве средства, корректирующего нарушение гетерогенного равновесия и повышающего сопротивляемость зубов к кариесу, используют фторид натрия NaF . Применение NaF способствует осаждению фторапатита, тем самым ускоряя процесс реминерализации (образование кристаллов):



Кроме того, фторид-ионы легко замещают гидроксид-ионы в гидроксиапатите, образуя менее растворимый (и более твердый) защитный слой фторапатита:



Следует отметить, что предельно допустимой концентрацией фторид-ионов в питьевой воде является 1 мг/л. Превышение этой концентрации может привести к другому заболеванию – фторозу.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое состояние химического равновесия?
2. Влияет ли изменение температуры на константу равновесия?
3. Как количественно характеризуют состояние химического равновесия обратимых процессов?
4. Установите соответствие между обратимой реакцией и условием смещения ее химического равновесия вправо:

Реакция	Условия смещения равновесия
$\text{CaCO}_3(\text{т}) = \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2 - Q$	увеличение температуры
$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + 113,7\text{кдж}$	увеличение давления
$\text{CO}_2 + 2\text{C}(\text{т}) = 2\text{CO} - Q$	увеличение концентрации продукта
$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + Q$	уменьшение концентрации исходных веществ

5. В какую сторону смещается равновесия при увеличении концентрации продукта реакции в равновесной системе?
6. Какие действия необходимо предпринять для увеличения выхода сложного эфира в химическом процессе: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} - Q$?
7. Как влияет ведение катализатора в систему, находящуюся в состоянии динамического равновесия?

8. РАСТВОРЫ

Раствор – гомогенная (однородная) смесь, состоящая из частиц растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Гомогенный – значит, каждый из компонентов распределен в массе другого в виде своих частиц, то есть атомов, молекул или ионов.

Растворитель – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. В случае же растворов, образующихся при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью, твёрдого вещества с твёрдым, растворителем считается компонент, количество которого в растворе преобладает.

Образование того или иного типа раствора обуславливается интенсивностью межмолекулярного, межатомного, межмолекулярного или другого вида взаимодействия, то есть теми же силами, которые определяют возникновение того или иного агрегатного состояния. Отличия: образование раствора зависит от характера и интенсивности взаимодействия частиц разных веществ.

Не всегда обязательно вода является растворителем – существуют и неводные растворы. Однако, когда речь идет о водных растворах, воду считают растворителем и в тех случаях, когда ее меньше. Например, говорят о 96%-ном растворе этилового спирта в воде, а не о 4%-ном растворе воды в спирте.

По характеру агрегатного состояния растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. В твердых растворах частицы одного вещества хаотично распределены среди частиц какого-нибудь другого, но обязательно твердого вещества. Смеси газов (например, воздух) не называют растворами. Дело в том, что важным свойством растворов является заметное взаимодействие между частицами растворителя и растворенных веществ, а в газах такое взаимодействие практически отсутствует.

В зависимости от размеров частиц растворы делятся на *истинные и коллоидные*. В истинных растворах растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, частицы растворенного вещества не видимы ни визуально, ни под микроскопом, свободно передвигаются в среде растворителя (размер частиц менее 1 нм). Истинные растворы – термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени.

В коллоидных растворах размер частиц 1-500000 нм, их можно обнаружить при помощи ультрамикроскопа. Эффект Тиндаля - оптический эффект, рассеивание света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду (рис. 17).

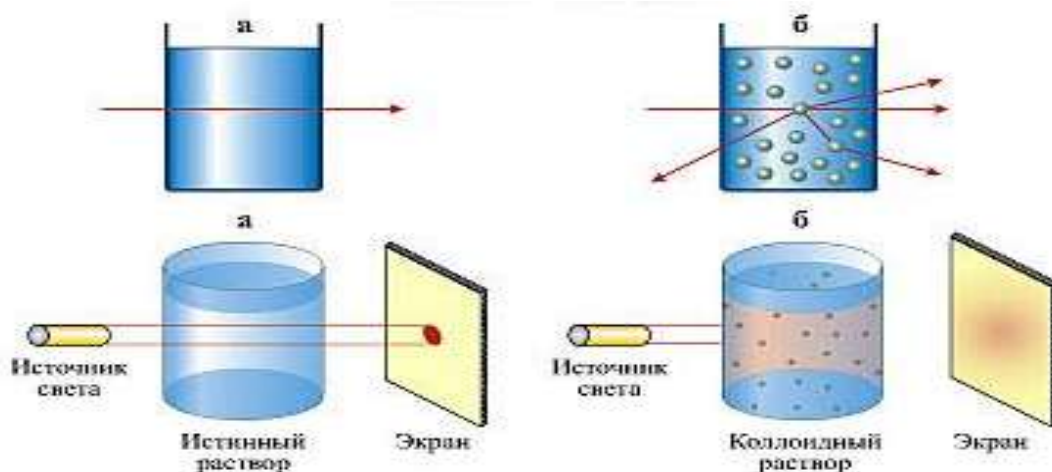


Рис. 17. Эффект Тиндаля

Обычно наблюдается в виде светящегося конуса (конус Тиндаля), видимого на тёмном фоне. Характерен для растворов коллоидных систем, в которых частицы и окружающая их среда различаются по показателю преломления. На эффекте Тиндаля основан ряд оптических методов определения размеров, формы и концентрации коллоидных частиц и макромолекул.

Растворы электролитов и неэлектролитов. *Электролиты* – вещества, проводящие в расплавах или водных растворах электрический ток. В расплавах или водных растворах они диссоциируют на ионы. *Неэлектролиты* – вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток, так как их молекулы не диссоциируют на ионы.

К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, к неэлектролитам – большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи.

Растворы высокомолекулярных веществ ВМС – белков, углеводов и др. обладают одновременно многими свойствами истинных и коллоидных растворов.

8.1. Значение растворов в жизнедеятельности организмов

В природе наиболее распространенными являются водные растворы. Усвоение пищи связано с растворением питательных веществ. Растения усваивают необходимые для их роста и развития вещества только в виде растворов. Сок растений – это так же раствор. Обычная питьевая вода представляет собой раствор и твёрдых солей, и газов.

Растворы играют большую роль во многих отраслях промышленности: в текстильной промышленности применяют растворы солей, кислот, красителей, металлообрабатывающей – растворы кислот (для удаления с поверхности металлов окислы и ржавчины), в фармацевтической – рас-

творами являются многие лекарства. Использование неводных растворов связано с полимерами, красителями, лаками и др. Вся промышленность синтетических волокон и пластмасс использует растворы. Химические, биологические и физические исследования часто приводят с применением растворов.

Коллоидные растворы также широко распространены в природе. Кровь, лимфа, внутриклеточные жидкости в организме являются коллоидными растворами белков и других веществ. Коллоидными растворами являются клеи и краски. Иногда в коллоидных растворах происходит слипание частиц (коагуляция), при этом образуются гели – студенистые вещества. Примером геля могут служить фотографическая эмульсия, применяемая ранее для изготовления фотопленок и фотобумаг, а также такие продукты, как студень, мармелад. Всевозможные коллоидные системы. преимущественно аэрозоли, нашли применение в промышленности. В таких отраслях, как мыловаренная, маргариновая, фармацевтическая, парфюмерная, производство пластмасс, искусственного волокна, каучука и многих других, коллоиды изготавливают специально, поскольку это сырьё, например, для резиновой, бумажной, кондитерской, текстильной промышленности.

В технике образование аэрозолей процесс нежелательный, поскольку загрязняется атмосфера. Над промышленными центрами возникают сложные аэрозоли, когда огромные массы дыма смешиваются с атмосферным туманом и пылью. При этом образуется смог, борьба с которым актуальная экологическая проблема.

8.2. Физические и химические свойства воды

Ни одна из планет Солнечной системы не содержит на своей поверхности такого большого количества воды, как Земля. Моря и океаны, средняя глубина которых около 6 км, покрывают 71% поверхности Земли. Огромное количество воды в виде снега и льда сосредоточено в приполярных районах. Этот удивительный факт пока не нашел однозначного объяснения. Безусловно, вода играет огромную роль в возникновении и существовании жизни на нашей планете.

Молекула воды имеет следующее строение (рис. 18). Две поделенные электронные пары участвуют в образовании двух полярных ковалентных связей, а оставшиеся две неподеленные пары электронов тоже играют важную роль в свойствах воды. Все заместители у атома кислорода, включая неподеленные пары, стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Это приводит к тому, что молекула приобретает форму искаженного тетраэдра с атомом кислорода в центре. В четырех вершинах этого тетраэдра находятся два атома водорода и две неподеленные пары электронов. Но

если смотреть только по центрам атомов, то получается, что молекула воды имеет угловое строение.

Для возникновения водородных связей важно, чтобы в молекулах вещества были атомы водорода, связанные с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F. Это создает заметный частичный положительный заряд на атомах водорода. С другой стороны, важно, чтобы у электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Когда обедненный электронами атом водорода одной молекулы (акцептор) взаимодействует с неподеленной электронной парой на атоме N, O или F другой молекулы (донор), то возникает связь, похожая на полярную ковалентную.

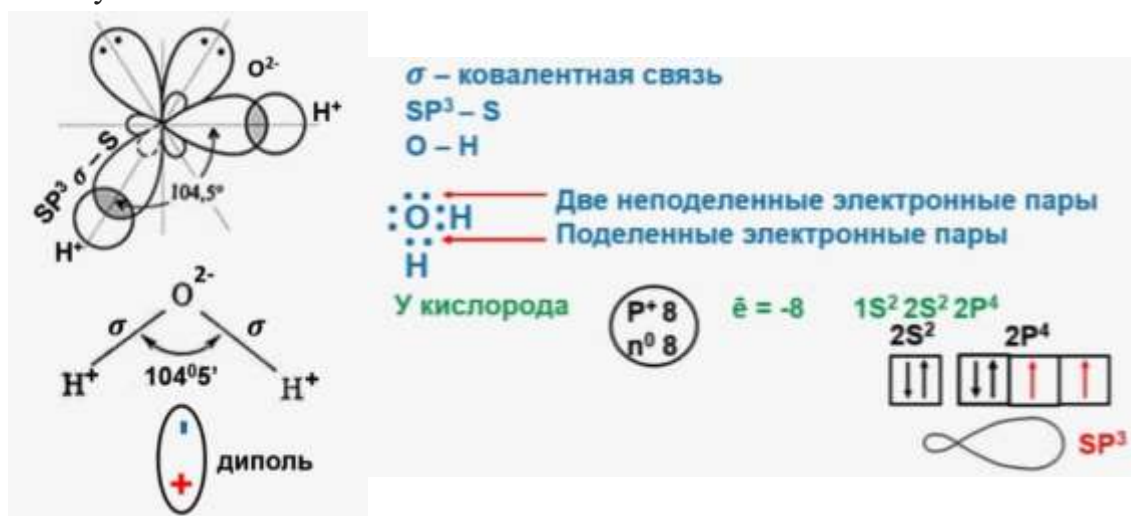


Рис. 18. Молекула воды

Учитывая заметную разницу зарядов на атомах H и O соседних молекул воды, дополнительную прочность этой межмолекулярной связи придает притяжение разноименных зарядов. Энергия водородной связи H---O в димере воды (H₂O)₂ составляет 21,5 кДж/моль, а ее длина 2,04 А (рис. 18). Таким образом, эти связи более длинные и примерно в 10-20 раз менее прочные, чем обычные ковалентные, но именно они заставляют воду быть жидкостью или льдом (а не газом) в обычных условиях. Водородные связи разрушаются только тогда, когда жидкая вода переходит в пар.

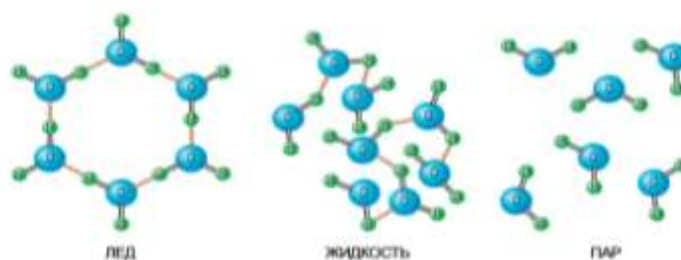


Рис. 19. Структура воды в разных агрегатных состояниях

При температурах выше 0 °С (но ниже температуры кипения) в жидкой воде молекулы связаны между собой лишь в отдельные агрегаты из не-

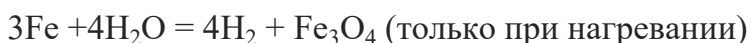
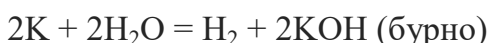
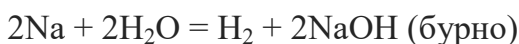
скольких молекул. Эти агрегаты могут свободно двигаться рядом друг с другом, образуя подвижную жидкость. Но при понижении температуры упорядоченность становится все больше и больше, а агрегаты – все крупнее. Наконец, образуется лед, который имеет упорядоченную структуру.

В кристалле льда между молекулами остаются пустоты (рис. 19). Объем пустот чуть больше, чем размер отдельной молекулы H_2O . Поэтому лед имеет меньшую плотность, чем жидкая вода и плавает на поверхности. Большинство же других веществ при замерзании увеличивает свою плотность. Таким образом, водородные связи придают воде еще одно уникальное свойство: если бы лед тонул в воде, то зимой все водоемы промерзли бы до самого дна, и рыбы не смогли бы выжить в таких условиях. Человек мог бы растапливать лед, превращая его в воду для своих нужд, но это потребовало бы огромных затрат дополнительной энергии.

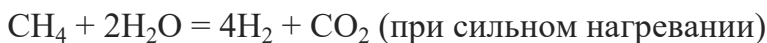
Еще одно красивое проявление водородных связей – голубой цвет чистой воды в ее толще. Когда одна молекула воды колеблется, она заставляет колебаться и связанные с ней водородными связями другие молекулы. На возбуждение этих колебаний расходуются красные лучи солнечного спектра, как наиболее подходящие по энергии. Таким образом, из солнечного спектра «отфильтровываются» красные лучи – их энергия поглощается и рассеивается колеблющимися молекулами воды в виде тепла.

Вода – весьма активное в химическом отношении вещество.

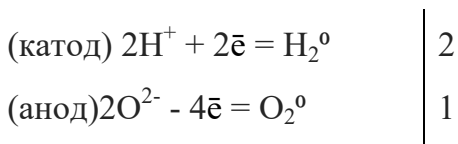
1. Реагирует со многими металлами с выделением водорода:



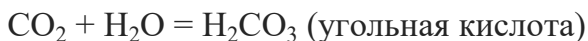
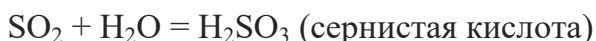
2. Из неметаллов с водой реагируют, например, углерод и его водородное соединение (метан). Эти вещества гораздо менее активны, чем металлы, но все же способны реагировать с водой при высокой температуре:



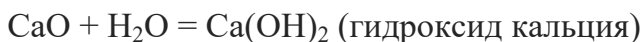
3. Вода разлагается на водород и кислород при действии электрического тока. Это окислительно-восстановительная реакция, где вода является одновременно и окислителем, и восстановителем:



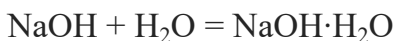
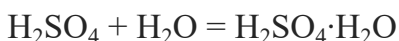
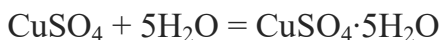
4. Вода реагирует со многими оксидами неметаллов. Это реакции присоединения:



5. Некоторые оксиды металлов также могут вступать в реакции соединения с водой.

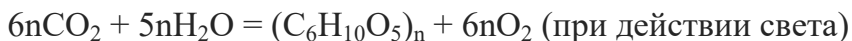


6. Вода образует многочисленные соединения – гидраты, в которых ее молекула полностью сохраняется. Кристаллогидраты – кристаллы, в состав которых входят молекулы воды; вода, содержащаяся в кристаллогидратах, – кристаллизационная.



Соединения, связывающие воду в гидраты и кристаллогидраты, используют в качестве осушителей. С их помощью, например, удаляют водяные пары из влажного атмосферного воздуха.

7. Особая реакция воды – синтез растениями крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ и других подобных соединений (углеводов), происходящая с выделением кислорода:



8.3. Жесткость воды и способы ее устранения

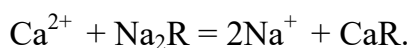
Так как кальций широко распространен в природе, его соли в большом количестве содержатся в природных водах. Вода, имеющая в своем составе соли магния и кальция, называется жесткой водой. Если соли присутствуют в воде в небольших количествах или отсутствуют, то вода называется мягкой. В жесткой воде мыло плохо пенится, поскольку соли кальция и магния образуют с ним нерастворимые соединения. В ней плохо развариваются пищевые продукты. При кипячении на стенках паровых котлов образуется накипь, которая плохо проводит теплоту, вызывает увеличение расхода топлива и изнашивание стенок котла. Жесткой водой нельзя пользоваться, проводя ряд технологических процессов (крашение). Перечисленные выше факторы указывают на необходимость удаления из воды солей кальция и магния. Процесс удаления этих солей называется водоумягчением, является одной из фаз обработки воды (водоподготовки).

Жесткость воды подразделяется на:

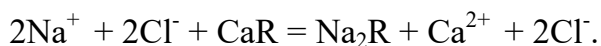
1. Карбонатную жесткость (временную), которая вызывается наличием гидрокарбонатов кальция и магния и устраняется с помощью кипячения;
2. Некарбонатную жесткость (постоянную), которая вызывается присутствием в воде сульфитов и хлоридов кальция и магния, которые при кипячении не удаляются, поэтому она называется постоянной жесткостью.

Общую жесткость ликвидируют добавлением химических веществ или при помощи катионитов. Для полного устранения жесткости воду перегоняют. При применении химического метода растворимые соли кальция и магния переводят в нерастворимые карбонаты. Более модернизированный процесс устранения жесткости воды – при помощи катионитов.

Катиониты – сложные вещества (природные соединения кремния и алюминия, высокомолекулярные органические соединения), общая формула которых – Na_2R , где R – сложный кислотный остаток. При пропускании воды через слой катионита происходит обмен ионов (катионов) Na^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Ионы Ca^{2+} из раствора переходят в катионит, а ионы Na^+ переходят из катионита в раствор. Чтобы восстановить использованный катионит, его необходимо промыть раствором поваренной соли. При этом происходит обратный процесс:



8.4. Водородный показатель

Чистая вода обладает незначительной электропроводностью, которая объясняется слабой диссоциацией молекул воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Такой процесс называется автопротолизом (самодиссоциацией). По величине электропроводности чистой воды можно вычислить концентрации ионов H^+ и OH^- . При 25°C они равны $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Выражение для константы диссоциации воды имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \text{ откуда } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w.$$

В воде и разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать постоянной: $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5$ моль/л, константа диссоциации $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$, поэтому K_w также константа. Выражение, полученное для K_w , показывает, что в воде и разбавленных водных растворах при постоянной темпера-

туре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Она называется ионным произведением воды:

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} \text{ при } 25^\circ \text{C}.$$

В кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$. Однако произведение значений этих концентраций всегда остается постоянным. Если к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов уменьшится и станет равной 10^{-11} моль/л. Следовательно, если известна величина $[\text{H}^+]$, то однозначно определяется величина $[\text{OH}^-]$. Поэтому степень кислотности или щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

нейтральный раствор $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л;

кислый раствор $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л;

щелочной раствор $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Наиболее часто используют не концентрацию $[\text{H}^+]$, а ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Эта величина называется *водородным показателем*. Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $\text{pH} = 5$; если $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л, то $\text{pH} = 9$. Отсюда следует, что в нейтральном растворе $\text{pH} = 7$, в кислом растворе $\text{pH} < 7$, в щелочном растворе $\text{pH} > 7$. Иногда пользуются значением $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. При 25°C выполняется равенство $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Для многих процессов величина pH очень важна (для жизнедеятельности растений и животных – почвенного раствора, pH крови). Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от pH .

8.5. Растворимость веществ

Растворимость веществ – это способность растворяться в том или ином растворителе. Абсолютно нерастворимых веществ в природе нет.

На растворимость веществ влияют следующие факторы:

1. Природа растворяемого вещества и растворителя. Подобное растворяется в подобном. Это означает, что энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества должна быть близка к энергии межмолекулярных сил в растворителе. Вода как полярный растворитель лучше растворяет ионные вещества или вещества молекулярного строения с полярными молекулами: соли, щелочи, галогеноводороды, серная кислота и др.; в то же время неполярные алканы, бензол в воде плохо растворимы. Напротив, хорошими растворителями неполярных веществ являются керо-

син, бензин, состоящие из неполярных молекул углеводородов; имеющий неполярные молекулы йод лучше растворим в бензоле, чем в воде. Растворимость веществ в воде возрастает, если они химически взаимодействуют с водой (SO_3 , P_2O_5 , Na_2O и др.) или образуют с ней водородные связи (спирты, аммиак, фтороводород, пероксид водорода).

2. Температура (принцип Ле Шателье).

Растворение газов – процесс чаще всего экзотермический, поскольку практически отсутствуют затраты энергии на разрыв связей между молекулами газа. Согласно принципу Ле Шателье, понижение температуры сместит это равновесие вправо, а повышение – влево. Таким образом, при повышении температуры растворимость газов в воде понижается, а при понижении температуры – возрастает. По этой причине реки в северных широтах содержат больше кислорода и, следовательно, более богаты рыбой.

Повышение температуры на растворимость жидкостей влияет по-разному: иногда при нагревании жидкости смешиваются неограниченно, а иногда расслаиваются. В большинстве же случаев при повышении температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает, вплоть до неограниченного по массе смешивания.

В случае твердых веществ влияние температуры на растворимость может быть различным; в большинстве случаев с ростом температуры растворимость твердых веществ возрастает, однако растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaSO_4 уменьшается. Растворимость NaCl от температуры зависит слабо.

3. Давление.

При растворении твердых веществ в жидкостях (или жидкости в жидкости) объем существенно не изменяется, поэтому изменение давления на растворимость в этом случае практически не влияет. Растворение газа в жидкости всегда сопровождается уменьшением объема, поэтому в случае газов повышение давления увеличивает их растворимость в жидкостях, а понижение давления, наоборот, уменьшает.

Растворимость не следует путать со скоростью растворения. Например, растворимость кускового сахара и сахарного песка одинаковые, однако насыщенный раствор сахара в воде быстрее образуется в случае сахара-песка (сахар-песок растворяется быстрее, так как в этом случае больше поверхность соприкосновения растворителя и растворяемого вещества). Повышению скорости растворения твердого вещества в жидкости способствует перемешивание, однако на растворимость оно не влияет.

Ненасыщенный раствор – раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, и в котором при данных условиях можно растворить ещё некоторое его количество.

Насыщенный раствор – раствор, в котором растворённое вещество при данных условиях достигло максимальной концентрации и больше не растворяется. Осадок данного вещества находится в равновесном состоянии с веществом в растворе.

Не для всяких веществ можно получить насыщенные растворы. Есть вещества, растворимость которых в воде неограниченна: метанол, этанол, пропанол-1 и пропанол-2, уксусная, серная, муравьиная, пропановая и азотная кислоты, этаналь, этиленгликоль, глицерин. Для растворов веществ, неограниченно смешивающихся с водой, понятия насыщенный и ненасыщенный не применимы.

Пересыщенный раствор – раствор, содержащий при данных условиях больше растворённого вещества, чем в насыщенном растворе, избыток вещества легко выпадает в осадок. Обычно пересыщенный раствор получают охлаждением раствора, насыщенного при более высокой температуре (пересыщение).

Концентрированный раствор – раствор с высоким содержанием растворённого вещества в противоположность разбавленному раствору, содержащему малое количество растворённого вещества. Деление растворов на концентрированные и разбавленные не связано с делением на насыщенные и ненасыщенные. Так насыщенный 0,0000134М раствор хлорида серебра является очень разбавленным, а 4М раствор бромида калия, будучи очень концентрированным, не является насыщенным.

Разбавленный раствор – раствор с низким содержанием растворённого вещества. Отметим, что не всегда разбавленный раствор является ненасыщенным – например, насыщенный 0,0000134М раствор практически нерастворимого хлорида серебра является очень разбавленным. Граница между разбавленным и концентрированным растворами весьма условна.

8.6. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация – величина, характеризующая количественный состав раствора. Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворённого вещества (не раствора) называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объёму раствора (моль/л, г/л), то есть это отношение неоднородных величин.

Те величины, которые являются отношением однотипных величин (отношение массы растворённого вещества к массе раствора, отношение объёма растворённого вещества к объёму раствора), правильно называть «долями». Однако на практике говорят о концентрации растворов. Существует много способов выражения концентрации растворов.

Массовая доля – отношение массы растворённого вещества к массе раствора. Массовая доля измеряется в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m_1}{m}, \quad \omega\% = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%,$$

ω – массовая доля растворённого вещества в долях;

$\omega(\%)$ – массовая доля растворённого вещества в процентах;

m_1 – масса растворённого вещества, г;

m – общая масса раствора (масса растворённого вещества плюс масса растворителя) г.

Молярная концентрация (молярность) – количество растворённого вещества (число молей) в единице объёма раствора. Молярная концентрация в системе СИ измеряется в моль/м³, однако на практике её гораздо чаще выражают в моль/л или ммоль/л. Так, раствор с концентрацией 0,5 моль/л называют 0,5-молярным.

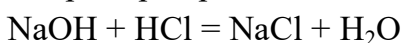
$$C_M = \frac{\nu}{V},$$

ν – количество растворённого вещества, моль; V – общий объём раствора, л.

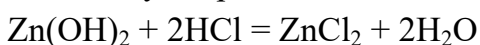
Молярная концентрация эквивалента – количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора (моль-экв/л или г-экв/л).

Эквивалент вещества – это реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна катиону водорода в кислотно-основных (ионообменных) химических реакциях или электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, в реакции:



эквивалентом будет реальная частица – ион Na^+ , а в реакции



эквивалентом будет мнимая частица $1/2 \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Под эквивалентом вещества также часто подразумевается количество эквивалентов вещества или эквивалентное количество вещества – число моль вещества, эквивалентное одному моль катионов водорода в рассматриваемой реакции.

Молярная масса эквивалентов вещества – масса одного моля эквивалентов, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу этого вещества.

$$M_{\text{э}} = f_{\text{э}} \cdot M$$

Отношение эквивалентной молярной массы к его собственной молярной массе называется *фактором эквивалентности* $f_{\text{э}}$.

Число эквивалентности z представляет собой небольшое положительное целое число, равное числу эквивалентов некоторого вещества, со-

держатся в 1 моль этого вещества. Фактор эквивалентности $f_{\text{э}}$ связан с числом эквивалентности следующим соотношением:

$$f_{\text{э}} = \frac{1}{z}.$$

Молярная концентрация эквивалента может отличаться в зависимости от реакции, в которой участвует вещество. Например, молярная концентрация эквивалента одномолярного раствора H_2SO_4 будет равна 1 г-экв/л, если он предназначен для реакции со щёлочью с образованием гидросульфата калия KHSO_4 , и 2 г-экв/л в реакции с образованием K_2SO_4 .

Титр раствора – масса растворённого вещества в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m_1}{V},$$

m_1 – масса растворённого вещества, г; V – общий объём раствора, мл.

В аналитической химии обычно концентрацию титранта пересчитывают применительно к конкретной реакции титрования таким образом, чтобы объём использованного титранта непосредственно показывал массу определяемого вещества; то есть титр раствора показывает, какой массе определяемого вещества (в граммах) соответствует 1 мл титрованного раствора.

Моляльная концентрация (моляльность) – количество растворённого вещества (моль) в 1000 г растворителя. Раствор с концентрацией 0,5 моль/кг называют 0,5-мольным.

$$m = \frac{\nu}{m_2},$$

где ν – количество растворённого вещества, моль; m_2 – масса растворителя, кг.

Следует обратить особое внимание, что, несмотря на сходство названий, молярная концентрация и моляльность – величины различные. Прежде всего, в отличие от молярной концентрации, моляльность рассчитывают на массу растворителя, а не на объём раствора. Моляльность, в отличие от молярной концентрации, не зависит от температуры.

8.7. Термодинамика процесса растворения

Согласно второму началу термодинамики при $p, T = \text{const}$ вещества самопроизвольно могут растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0.$$

Величину ΔH называют энтальпийным фактором, а величину $T\Delta S$ – энтропийным фактором растворения.

При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает ($\Delta S > 0$), так как растворяемые вещества из более упоря-

доченного состояния переходят в менее упорядоченное. Вклад энтропийного фактора, способствующий увеличению растворимости, особенно заметен при повышенных температурах, потому что в этом случае множитель T велик и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ также велико, соответственно возрастает убыль энергии Гиббса.

При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается ($\Delta S < 0$), так как растворяемое вещество из менее упорядоченного состояния (большого объема) переходит в более упорядоченное (малый объем). Снижение температуры благоприятствует растворению газов, потому что в этом случае множитель T мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ будет тем меньше, а убыль энергии Гиббса тем больше, чем ниже значение T .

В процессе образования раствора энтальпия системы может как увеличиваться (NaCl), так и уменьшаться (KOH). Изменение энтальпии процесса растворения нужно рассматривать в соответствии с законом Гесса как алгебраическую сумму эндо- и экзотермических вкладов всех процессов, сопровождающих процесс растворения. Это эндотермические эффекты разрушения кристаллической решетки веществ, разрыва связи молекул, разрушения исходной структуры растворителя и экзотермические эффекты образования различных продуктов взаимодействия, в том числе сольватов.

Для простоты приращение энтальпии растворения $\Delta H_{раств}$ можно представить как разность энергии $E_{кр}$, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества, и энергии $E_{сол}$, выделяющейся при сольватации частиц растворенного вещества молекулами растворителя. Иначе говоря, изменение энтальпии представляет собой алгебраическую сумму изменения энтальпии $\Delta H_{кр}$ в результате разрушения кристаллической решетки и изменения энтальпии $\Delta H_{сол}$ за счет сольватации частицами растворителя:

$$\Delta H_{раств} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сол}$$

где $\Delta H_{раств}$ –изменение энтальпии при растворении.

При растворении твердых веществ с молекулярной кристаллической структурой и жидкостей молекулярные связи не очень прочные, и поэтому обычно $\Delta H_{сол} > \Delta H_{кр}$. Это приводит к тому, что растворение, например, спиртов и сахаров представляет собой экзотермический процесс ($\Delta H_{раств} < 0$).

При растворении твердых веществ с ионной решеткой соотношение энергий $E_{кр}$ и $E_{сол}$ могут быть различным. Однако в большинстве случаев энергия, выделяемая при сольватации ионов, не компенсирует энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, следовательно, и процесс растворения является эндотермическим.

Таким образом, термодинамические данные позволяют прогнозировать самопроизвольное растворение различных веществ на основе первого и второго начал термодинамики.

8.8. Диффузия и осмос в растворах

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворённого вещества в объёме. Она обусловлена 2 факторами: наличием рыхлой структуры и пустот в растворителе (например, в 1 л воды её молекулами занято только примерно 370 мл); тепловым движением частиц раствора. Диффузия прекращается, если концентрация во всех частях раствора становится одинаковой. Скорость диффузии зависит от: абсолютной температуры, градиента концентрации, вязкости растворителя, размера диффундирующих частиц.

Скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости растворителя, размера и массы диффундирующих частиц. Поэтому растворы высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов и др.) имеют очень низкий коэффициент диффузии.

Диффузия может быть выражена количественно. Её описывает закон Фика: количество растворённого вещества m , проходящее за время t через площадь поперечного сечения мембраны сосуда S , которая разделяет растворы с разными концентрациями C_1 и C_2 определяется уравнением:

$$m/t = -DS \times (C_2 - C_1) / x_2 - x_1,$$

m/t – скорость диффузии; D – коэффициент диффузии, равный количеству вещества, диффундирующего через 1 см² поверхности раздела за время t при градиенте концентраций, равном 1; S – площадь поперечного сечения сосуда; $(C_2 - C_1)$ – градиент концентраций; $(x_2 - x_1)$ – расстояние, пройденное диффундирующей частицей от дна сосуда из раствора с концентрацией C_1 в раствор с концентрацией C_2 .

Диффузия играет важную роль в биологических системах. Благодаря диффузии осуществляется транспорт метаболитов внутри клеток и через мембрану. Так, например, в организме человека ежеминутно путём диффузии через стенки капилляров перемещается 1500 л жидкости.

Осмос – это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону раствора с большей концентрацией растворённого вещества.

Осмос вызывается осмотическим давлением – силой, отнесённой к единице поверхности мембраны. Осмотическое давление имеется у любого раствора. Оно обусловлено стремлением частиц растворителя путём диффузии распределиться в максимально большем объёме.

Осмотическое давление растворов неэлектролитов пропорционально молярной концентрации (при постоянной температуре) и абсолютной температуре (при постоянной концентрации) раствора:

$$P_{осм} = RCT,$$

R – универсальная газовая постоянная равная 8,31 Дж/(моль•К), C – молярная концентрация раствора, T – его абсолютная температура.

Математическое выражение закона Вант-Гоффа для водных растворов электролитов имеет вид:

$$P_{осм}V = inRT$$

Для растворов электролитов вводится поправочный коэффициент i , показывающий во сколько раз истинная концентрация растворённых частиц, осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, понижение давления насыщенного пара растворителя больше, чем в эквивалентном растворе неэлектролита:

$$i = C_{эл}/C_{неэл} = P_{осмэл}/P_{осмнеэл} = \Delta t_{зэл}/\Delta t_{знеэл} = \Delta t_{кэл}/\Delta t_{кнеэл}$$

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Все биологические жидкости (лимфа, сыворотка и плазма крови) – растворы, поэтому они обладают коллигативными свойствами. Осмотическое давление в биологических жидкостях зависит как от растворённых в них минеральных веществ, так и от ВМС (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов). Осмотическое давление крови человека постоянно и при 37°C составляет 7,4-7,8 атм. (0,74-0,78 МПа). Учитывая это, в медицинской практике во избежание осмотических конфликтов широко используют различные изотонические растворы.

Изотонический раствор – раствор какого-либо вещества в воде, осмотическое давление которого равно осмотическому давлению крови (0,85% раствор NaCl, 5% раствор глюкозы). В изотонических растворах эритроциты не изменяют свою форму, т.к. $P_{осм}$ изотонического раствора равно $P_{осм}$ эритроцита, поэтому потоки H_2O в эритроцит и из него уравновешены. Изотонические растворы используют в качестве кровезаменителей

при небольших потерях крови или для внутривенного введения растворённых в них лекарственных веществ.

Существуют и неизотонические растворы: гипотонические и гипертонические. Раствор, осмотическое давление которого ниже изотонического, называется *гипотоническим*. Раствор, осмотическое давление которого выше изотонического, называется *гипертоническим*.

8.9. Теория электролитической диссоциации

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении.

Диссоциация на ионы в растворах происходит вследствие взаимодействия растворённого вещества с растворителем (рис. 20). По данным спектроскопических методов это взаимодействие носит в значительной мере химический характер. Наряду с сольватирующей способностью молекул растворителя определённую роль в электролитической диссоциации играет также макроскопическое свойство растворителя – его диэлектрическая проницаемость.

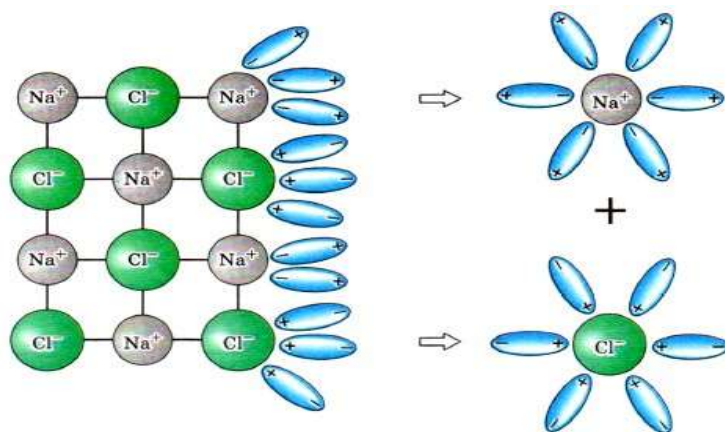


Рис. 20. Схема процесса диссоциации

Под действием высоких температур ионы кристаллической решётки начинают совершать колебания, кинетическая энергия повышается, и наступит такой момент (при температуре плавления вещества), когда она превысит энергию взаимодействия ионов. Результатом этого является распад вещества на ионы.

Классическая теория электролитической диссоциации создана С. Аррениусом и В. Оствальдом в 1887 году. Она основана на предположении о неполной диссоциации растворённого вещества, характеризуемой степенью диссоциации α , то есть долей распавшихся молекул электролита. Динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами описывается законом действующих масс. Например, электролитическая диссоциация бинарного электролита КА выражается уравнением типа:



Константа диссоциации K_d определяется активностями катионов a_K , анионов a_A и недиссоциированных молекул a_{KA} следующим образом:

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}}$$

Значение K_d зависит от природы растворённого вещества, растворителя, температуры. Степень диссоциации α может быть рассчитана при любой концентрации электролита с помощью соотношения:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} f^\pm,$$

где f^\pm – средний коэффициент активности электролита.

Слабые электролиты – химические соединения, молекулы которых даже в сильно разбавленных растворах незначительно диссоциированы на ионы, которые находятся в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами. К слабым электролитам относится большинство органических кислот и многие органические основания в водных и неводных растворах.

Слабыми электролитами являются: почти все органические кислоты и вода; некоторые неорганические кислоты: HF, HClO, HClO₂, HNO₂, HCN, H₂S, HBrO, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₂SO₃ и др.; некоторые малорастворимые гидроксиды металлов: Fe(OH)₃, Zn(OH)₂ и др.

Закон разбавления Оствальда – соотношение, выражающее зависимость эквивалентной электропроводности разбавленного раствора бинарного слабого электролита от концентрации раствора:

$$K = \frac{c\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)},$$

где K – константа диссоциации электролита, c – концентрация, λ и λ_∞ значения эквивалентной электропроводности при концентрации C и при бесконечном разбавлении соответственно. Соотношение является следствием закона действующих масс и равенства

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha,$$

где α – степень диссоциации.

Закон разбавления выведен В. Оствальдом в 1888 году и им же подтвержден опытным путём. Экспериментальное установление правильности закона разбавления Оствальда имело большое значение для обоснования теории электролитической диссоциации.

Сильные электролиты – химические соединения, молекулы которых в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Степень диссоциации таких электролитов близка к 1. К сильным электролитам относятся многие неорганические соли, некоторые неорганические кислоты и основания в водных растворах, а также в растворителях, обладающих высокой диссоциирующей способностью (спирты, амиды и др.).

Классическая теория электролитической диссоциации применима лишь к разбавленным растворам слабых электролитов. Сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому представления о равновесии между ионами и недиссоциированными молекулами лишено смысла.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий активности электролита a , и активностей катионов и анионов a^+ и a^- соответственно, которые равны произведению коэффициента активности на концентрацию:

$$a = fC, a^+ = f^+ C^+ \quad a^- = f^- C^-$$

П. Дебаем и Э. Хюккелем разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита. Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f = -0,51 z^2 I^{1/2},$$

где z – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности, I – ионная сила раствора (параметр, который одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов). Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum (C_i z_i^2).$$

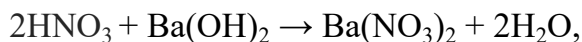
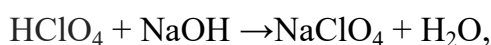
Теория Дебая-Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0,05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

8.10. Ионные реакции в растворах

Большое количество химических реакций проходит в растворах. В таких реакциях обмена зачастую участвуют соли, кислоты, основания. Немало солей, кислот и оснований в растворах диссоциируют на ионы, следовательно, реакции в растворах происходят не между молекулами, а между ионами. Такие реакции называют ионными.

Если химические реакции в водных растворах электролитов происходят с участием ионов, то и химические уравнения, отражающие ионные

реакции, следует записывать не только в молекулярной, но и в ионной форме. Такие уравнения называют ионными уравнениями. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот щелочами

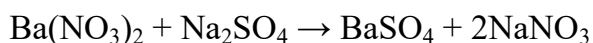
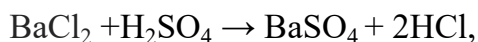


выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением

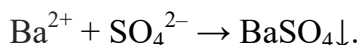


из которого следует, что сущность этих процессов сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов малодиссоциированного электролита – воды.

Аналогично уравнения реакций:

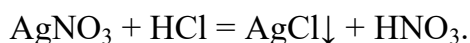


выражают один и тот же процесс образования из ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} осадка малорастворимого электролита – сульфата бария

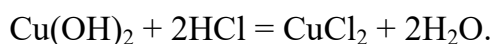


Реакции ионного обмена протекают до конца (являются практически *необратимыми*) в тех случаях, если образуются слабый электролит, осадок (нерастворимое или малорастворимое вещество), газ.

Реакция протекает до конца, так как выпадает осадок хлорида серебра:



Реакция идет до конца, так как образуется слабый электролит вода:



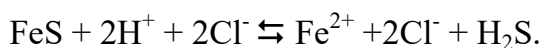
Реакция протекает до конца, так как образуется углекислый газ:



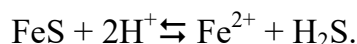
Однако в обменные реакции могут вступать растворы сильных и слабых электролитов, что может приводить к образованию слабых электролитов. *Такие реакции являются обратимыми:*



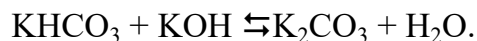
Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме, оставив в виде молекул нерастворимый сульфид железа (FeS) и слабодиссоциируемый газообразный сероводород (H_2S). Сильные электролиты (HCl и FeCl_2) запишем в виде ионов:



Исключив одинаковые ионы (не участвующие в реакции) в левой и правой частях уравнения, получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



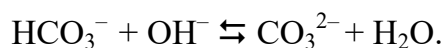
Взаимодействие кислой соли и щелочи приводит к образованию средней соли и воды:



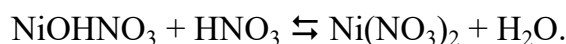
Запишем полное ионно-молекулярное уравнение:



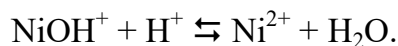
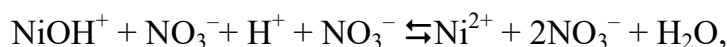
Исключив одинаковые ионы (не участвующие в реакции) в левой и правой частях уравнения, получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



При взаимодействии основной соли и кислоты образуется средняя соль и вода:



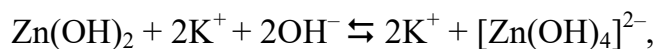
Запишем полное и сокращенное ионно-молекулярное уравнения:



Амфотерные гидроксиды ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.) растворяются в растворах щелочей с образованием комплексных солей:



Запишем полное и сокращенное ионно-молекулярное уравнения



В сокращенном ионно-молекулярном уравнении сумма электрических зарядов левой части уравнения всегда равна сумме электрических зарядов правой части уравнения.

8.11. Гидролиз солей

Гидролиз – процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой, приводящий к образованию малодиссоциированных веществ и сопровождающийся изменением реакции среды (рН). Суть гидролиза солей заключается в том, что происходит смещение равновесия диссоциации воды вследствие связывания одного из ее ионов с образованием малодиссоциирован-

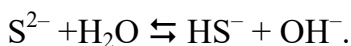
ного или труднорастворимого вещества. В результате гидролиза могут образовываться молекулы слабых кислот и оснований, анионы кислых солей или катионы основных солей. В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом. При повышении температуры и разбавлении гидролиз усиливается. Гидролиз идет по-разному в зависимости от силы кислоты и основания, образовавших соль.

1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием.

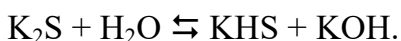
При растворении в воде K_2S диссоциирует:



При составлении уравнений гидролиза в первую очередь необходимо определить ионы соли, связывающие ионы воды в малодиссоциирующие соединения, т.е. ионы, обуславливающие гидролиз. Ионы S^{2-} связывают катион H^+ , образуя ион HS^- :



Уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Таким образом, гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой протекает по аниону соли. Избыток ионов OH^- в растворе обуславливает щелочную реакцию среды в растворе ($pH > 7$).

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.

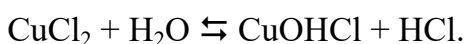
При растворении в воде $CuCl_2$ диссоциирует:



Ионы Cu^{2+} соединяются с ионами OH^- , образуя гидроксоионы $CuOH^+$. Гидролиз соли ограничивается первой ступенью, и образование молекулы $Cu(OH)_2$ не происходит. Ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



В данном случае продуктами гидролиза являются основная соль и кислота. Уравнение гидролиза в молекулярной форме записывается следующим образом:

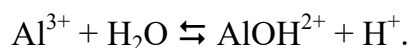


Таким образом, гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, протекает по катиону соли. Избыток ионов H^+ в растворе обуславливает кислую реакцию среды в растворе ($pH < 7$).

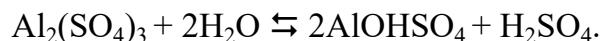
При растворении в воде $Al_2(SO_4)_3$ диссоциирует:



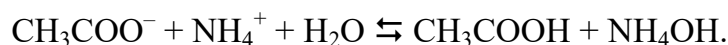
Ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид:



Продуктами являются основная соль и кислота. Уравнение гидролиза в молекулярной форме:



3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием.



Образуются два малодиссоциированных соединения и pH раствора зависит от относительной силы кислоты и основания.

4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием (NaCl, K₂SO₄, RbBr и др.) гидролизу не подвергаются, т.к. единственным малодиссоциирующим соединением является H₂O (pH=7). Растворы этих солей имеют нейтральную среду.

Реакции обратимого гидролиза полностью подчиняются принципу Ле-Шателье. Поэтому гидролиз соли можно усилить (и даже сделать необратимым) следующими способами:

1. Добавить воды.
2. Нагреть раствор, при этом усиливается эндотермическая диссоциация воды, а значит, увеличивается количество ионов H⁺ и OH⁻, которые необходимы для осуществления гидролиза соли.
3. Связать один из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалить один из продуктов в газовую фазу.

Гидролиз можно подавить, действуя следующим образом:

1. Увеличить концентрацию растворенного вещества.
2. Охладить раствор (для ослабления гидролиза растворы солей следует хранить концентрированными и при низких температурах);
3. Ввести в раствор один из продуктов гидролиза.

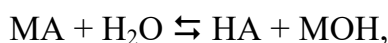
Взаимное усиление гидролиза происходит, если смешивать растворы солей, из которых одна гидролизуеться по катиону, а другая – по аниону, гидролиз усиливается и протекает полностью.

Количественно гидролиз соли характеризуется степенью гидролиза h и константой гидролиза K . Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза:

$$h = \frac{n}{N},$$

где h – степень гидролиза; n – количество прогидролизированных частиц; N – общее число молекул вещества. Степень гидролиза зависит от температуры, концентрации соли, константы гидролиза.

Если представить уравнение гидролиза в общем виде:



где MA – соль; HA – кислота; MOH – основание, то константа равновесия этой реакции будет следующая:

$$K = \frac{[HA] \cdot [MOH]}{[MA] \cdot [H_2O]}.$$

Концентрация воды в разбавленном растворе и константа равновесия этого процесса – величины постоянные. Произведение двух постоянных величин будет также величиной постоянной: $K[H_2O]=K_2$. Константа гидролиза для данной реакции равна:

$$K_2 = \frac{[HA] \cdot [MOH]}{[MA]}.$$

Физический смысл константы гидролиза заключается в том, что она характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше K_2 , тем в большей степени протекает гидролиз. K_2 зависит от природы соли и температуры.

1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{дис}(кислота)}.$$

Уравнение показывает, что константа гидролиза K_2 тем больше, чем меньше $K_{дис}$ (кислоты), т. е. чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.

В этом случае K_2 , зависит от степени диссоциации основания:

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{дис}(основание)}.$$

Чем слабее основание, тем в большей степени подвергается гидролизу образованная им соль.

3. Случай, когда соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

Для таких солей K_2 будет зависеть как от $K_{дис}$ (кислоты), так и от $K_{дис}$ (основания). Чем слабее основание и кислота, тем в большей степени протекает гидролиз соли.

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{дис}(кислота) \cdot K_{дис}(основание)}.$$

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза следующей зависимостью:

$$K_z = h^2 \cdot c, \text{ откуда } h = \sqrt{\frac{K_z}{c}},$$

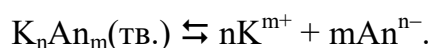
где h – степень гидролиза; c – концентрация раствора соли, моль/дм³.

Зная степень гидролиза и концентрацию раствора соли, можно определить рН раствора:

$$pH = -\lg(h \cdot c).$$

8.12. Произведение растворимости (ПР)

В системе твердое вещество – насыщенный раствор устанавливается равновесие между осадком и ионами, образовавшимися при диссоциации растворенной части вещества:



Константа равновесия:

$$K_c = [K^{m+}]^n \cdot [A_n^{n-}]^m.$$

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита при данной температуре произведение молярных концентраций его ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная и называется *константой или произведением растворимости*.

Произведение растворимости ПР количественно характеризует растворимость данного вещества при данной температуре:

$$ПР_{K_n A_n m} = [K^{m+}]^n \cdot [A_n^{n-}]^m.$$

Величина ПР зависит от природы электролита, растворителя и температуры. С ростом температуры ПР обычно увеличивается, так как при нагревании раствора для большинства твердых веществ характерно увеличение растворимости.

8.13. Условия образования и растворения осадка

При любом произвольном соотношении компонентов твердый осадок: раствор система будет стремиться к состоянию равновесия. Этот процесс можно описать при помощи изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{C^n(K^{m+}) \cdot C^m(A_n^{n-})}{ПР_{K_n A_n m}}.$$

В ненасыщенном или пересыщенном растворе величина $C^n(K^{m+}) \cdot C^m(A_n^{n-})$ называется произведением концентраций ионов и обозна-

чается PC_i . Из уравнения изотермы Вант-Гоффа видно, что если $PC_i > PP$ (пересыщенный раствор), то $\Delta G > 0$ и, следовательно, процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования твердой фазы.

В другом случае, если $PC_i < PP$ (ненасыщенный раствор), то $\Delta G < 0$ и процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. в сторону растворения осадка. Таким образом, зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление смещения гетерогенного равновесия:

Отсюда следует, что для растворения осадка достаточно уменьшить концентрацию одного из ионов. Этого можно достичь, например, добавляя реагент, связывающий ион малорастворимого электролита в растворимое малодиссоциирующее соединение или газообразное вещество.

8.14. Буферные растворы

Буферные системы – совокупность нескольких веществ в растворе, сообщающих ему буферные свойства, т.е. способность противостоять изменению активной реакции среды (рН) при разбавлении, концентрировании раствора или при добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щёлочи.

Буферные системы широко распространены в природе. Они находятся в водах мирового океана, почвенных водах и особенно в живых организмах, где выступают в качестве регуляторов, поддерживающих активную реакцию среды на определённых условиях, необходимых для нормального протекания жизненных процессов. Буферные системы обеспечивают состояние кислотно-основного равновесия, соответствующего норме – протолитический гомеостаз. Смещение протолитического равновесия в кислую область вызывает ацидоз, в щелочную – алкалоз. Постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих биообъектов. Буферные системы проявляют свои буферные свойства в некотором диапазоне значений рН (≈ 2 единицы) – называемом зона буферного действия.

Буферные системы подразделяются на два основных типа:

1. Слабая кислота и её анион.
2. Слабое основание и его катион.

Особый подкласс буферных систем представляют буферные системы, образованные из ионов и молекул амфолитов – аминокислотные и белковые буферные системы. Некоторые примеры буферных систем приведены в табл. 6.

Примеры буферных систем

I. Слабая кислота и её анион HA/A ⁻			
Название	Состав	Протолитическое равновесие	Зона буферного действия
Ацетатная	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	pH=3,8-5,8
Гидрокарбонатная	H ₂ CO ₃ + NaHCO ₃	H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	pH=5,4-7,4
Фосфатная	NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	pH=6,2-8,2
Гемоглобиновая	HнЬ + КнЬ	HнЬ ⇌ нЬ ⁻ + H ⁺	pH=7,2-9,2
Оксигемоглобиновая	HнЬO ₂ + КнЬO ₂	HнЬO ₂ ⇌ HнЬO ₂ ⁻ + H ⁺	pH=6,0-8,0
II. Слабое основание и его катион B/BH ⁺			
Аммонийная	NH ₃ ·H ₂ O + NH ₄ Cl	NH ₃ + H ⁺ ⇌ NH ₄ ⁺	pH=8,2-10,2

В общем виде для систем первого типа HA/A⁻ величина pH определяется по уравнениям:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(A^-)}{C(HA)},$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{кислота})},$$

где K_a – константа диссоциации кислоты.

Для буферных систем второго типа B/BH⁺ гидроксильный и водородный показатели рассчитываются по уравнениям:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C(BH^+)}{C(B)},$$

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C(\text{соль})}{C(\text{основание})},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C(B)}{C(BH^+)},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C(\text{основание})}{C(\text{соль})},$$

где K_b – константа диссоциации основания.

Эти уравнения объединены именем авторов – уравнения Л. Гендерсона – К. Гассельбаха.

Из уравнений следует вывод: величина рН буферных растворов определяется природой кислоты или основания, входящих в состав буферной системы (pK_a , pK_b) и соотношением концентраций или количеств компонентов. Это позволяет готовить буферные растворы с заданным значением рН смешиванием растворов кислоты и соли (основания и соли). рН этих растворов вычисляют по уравнениям:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{соль}) \cdot V(\text{соль})}{C(\text{кислота}) \cdot V(\text{кислота})},$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C(\text{основание}) \cdot V(\text{основание})}{C(\text{соль}) \cdot V(\text{соль})},$$

где $C(\text{соль})$, $C(\text{кислота})$, $C(\text{основание})$, $V(\text{соль})$, $V(\text{кислота})$, $V(\text{основание})$ – концентрация и объем исходных растворов.

Буферное действие систем первого и второго типов осуществляется за счет связывания вводимых ионов H^+ и OH^- в малодиссоциированные соединения в результате реакций этих ионов с соответствующими компонентами буферных систем. Способность буферных растворов противостоять изменению рН при добавлении сильных кислот или щелочей определяется понятием буферная ёмкость, которая измеряется количеством эквивалентов кислоты или щёлочи (моль, ммоль), которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить рН на единицу.

Практически буферную ёмкость определяют титрованием точно отмеренного объёма буферного раствора сильной кислотой (HCl) или щелочью (KOH, NaOH) в присутствии кислотно-основных индикаторов. Величина буферной ёмкости рассчитывается по формулам:

$$V_{\text{кислоты}} = \frac{C_3(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})}{V(\text{БР}) \cdot (pH_1 - pH_2)},$$

$$V_{\text{щелочи}} = \frac{C_3(\text{щелочи}) \cdot V(\text{щелочи})}{V(\text{БР}) \cdot (pH_1 - pH_2)},$$

где $C_3(\text{кислоты})$, $C_3(\text{щелочи})$ – молярная концентрация химического эквивалента сильной кислоты или щелочи в добавляемом растворе; $V(\text{кислоты})$, $V(\text{щелочи})$ – объем (л) добавленного раствора сильной кислоты или щелочи; $V(\text{БР})$ – объем буферного раствора, к которому добавляют раствор кислоты или щелочи; pH_1 – водородный показатель системы до добавления сильной

кислоты или щелочи; pH_2 – водородный показатель системы после добавления сильной кислоты или щелочи

Буферная ёмкость определяется двумя факторами:

1. Концентрацией кислотно-основной пары: чем выше концентрация кислотно-основной пары, тем выше буферная ёмкость.
2. Соотношением концентраций компонентов.

Общая закономерность: наибольшей буферной ёмкостью обладают растворы с соотношением концентраций или количеств компонентов 1 : 1. При отклонении от этого соотношения буферная ёмкость заметно снижается и практически падает до 0, если соотношение $C(\text{соль})/C(\text{кислота})$ или $C(\text{соль})/C(\text{основание})$ станет меньше 0,1М или больше 10М. Таким образом, интервал значений pH , в котором буферная система активно проявляет свои свойства, составляет приблизительно 2 единицы pH , т.е. $pH = pK_a \pm 1$ – зона буферного действия.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворы называют идеальными, насыщенными, пересыщенными?
2. Какая масса сахара содержится в 300 г 50% раствора?
3. Как вычислит молярную концентрацию эквивалента раствора?
4. Чему равен pOH раствора серной кислоты, если pH этого раствора равен 2,3?
5. Что показывает и как вычисляется степень диссоциации электролита?
6. Как называют растворы, в которых водородный показатель относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания?
7. Выберите формулу соли, образующую щелочную среду в результате гидролиза:
а). Na_2SO_3 б) Al_2S_3 в) $FeCl_2$ г) $CrSO_4$.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Окислительно-восстановительные реакции – это химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (или ионов веществ), реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем (акцептором) и атомом-восстановителем (донором).

Первоначально окислением называли только реакции веществ с кислородом, восстановлением – отнятие кислорода. С введением в химию электронных представлений понятие окислительно-восстановительных реакций было распространено на реакции, в которых кислород не участвует.

В неорганической химии окислительно-восстановительные реакции (ОВР) формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (восстановителя) к атому другого (окислителя). При этом *окислитель* восстанавливается, а *восстановитель* – окисляется. При протекании реакций в гальваническом элементе переход электронов осуществляется по проводнику, соединяющему электроды элемента, и изменение энергии Гиббса ΔG в данной реакции может быть превращено в полезную работу. В отличие от реакций ионного обмена окислительно-восстановительные реакции (ОВР) в водных растворах протекают, как правило, не мгновенно.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что, внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов – $(n-8)$ (где n – номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции. Примеры восстановителей и окислителей приведены в табл. 7.

Восстановитель со своей окисленной формой составляют одну пару окислительно-восстановительной системы. Мерой восстановительной способности того или иного элемента является *потенциал ионизации*. Чем меньше потенциал ионизации элемента, тем более сильным восстановите-

лем он является, s-элементы и элементы в низшей и промежуточной степени окисления – сильные восстановители. Способность частицы отдавать электроны (донорная способность) определяет ее восстановительные свойства.

Окислитель со своей восстановленной формой составляет другую пару окислительно-восстановительной системы. Мерой окислительной способности частиц является *сродство к электрону*. Чем больше сродство к электрону, т.е. электроноакцепторная способность частицы, тем более сильным окислителем он является. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и, наоборот, восстановление связано с окислением.

Таблица 7

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, уголь. Оксид углерода (II) (CO). Сероводород (H ₂ S), оксид серы (SO ₂); сернистая кислота H ₂ SO ₃ и ее соли. Галогеноводородные кислоты и их соли. Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl ₂ , FeCl ₂ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ . Азотистая кислота HNO ₂ , аммиак NH ₃ , гидразин NH ₂ NH ₂ , оксид азота (NO). Катод при электролизе.	Галогены. Перманганат калия (KMnO ₄), манганат калия (K ₂ MnO ₄), оксид марганца (MnO ₂). Дихромат калия (K ₂ Cr ₂ O ₇), хромат калия (K ₂ CrO ₄). Азотная кислота (HNO ₃). Концентрированная серная кислота (H ₂ SO ₄). Оксид меди (CuO), оксид свинца (PbO ₂), оксид серебра (Ag ₂ O), пероксид водорода (H ₂ O ₂). Хлорид железа (FeCl ₃). Бертоллетова соль (KClO ₃). Анод при электролизе.

Окислительно-восстановительные реакции представляют единство двух противоположных процессов окисления и восстановления, которые в системах не могут существовать один без другого. Реакция произойдет, если сродство к электрону окислителя больше, чем потенциал ионизации восстановителя. Для этого введено понятие *электроотрицательности* – величины, характеризующей способность атомов отдавать или принимать электроны.

9.1. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов

Процессы обмена веществ, дыхания, гниения, брожения, фотосинтеза являются в своей основе окислительно-восстановительными процессами. В случае аэробного метаболизма основным окислителем является молекулярный кислород, а восстановителем – органические вещества продуктов питания. Показателем того, что в основе жизнедеятельности организма лежат окислительно-восстановительные реакции, являются биоэлектрические потенциалы органов и тканей. Биопотенциалы являются качественной и коли-

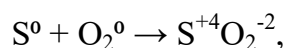
чественной характеристикой направления, глубины и интенсивности протекания биохимических процессов. Поэтому регистрация биопотенциалов органов и тканей широко применяется в клинической практике при изучении их деятельности, в частности при диагностике сердечнососудистых заболеваний снимают электрокардиограмму, при измерении биопотенциалов мышц снимают электромиограмму. Регистрация потенциалов мозга – энцефалография позволяет судить о патологических нарушениях нервной системы.

Источником энергии жизнедеятельности клеток служит мембранный потенциал, равный 80 мВ, обусловленный возникновением ионной асимметрии, т.е. неодинаковым распределением по обе стороны мембраны катионов и анионов. Мембранный потенциал имеет ионную природу. В многоядерных комплексах протекают процессы, связанные с переносом электронов и протонов между частицами, которые сопровождаются изменением степени окисления реагирующих частиц и возникновением окислительно-восстановительного потенциала. Окислительно-восстановительный потенциал имеет электронную природу. Эти процессы имеют обратимый циклический характер и лежат в основе многих важных физиологических процессов. Л. Михаэлис отмечал важную роль окислительно-восстановительных процессов в жизни: «Окислительно-восстановительные процессы, происходящие в живых организмах, относятся к разряду тех, которые не только бросаются в глаза и могут быть опознаны, но и являются самыми важными для жизни и с биологической, и с философской точки зрения».

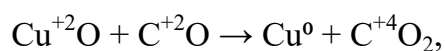
9.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

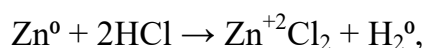
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами.



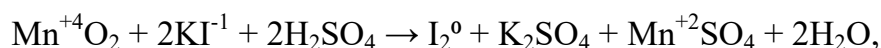
S – восстановитель; O₂ – окислитель.



CO – восстановитель; CuO – окислитель.

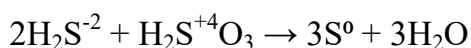


Zn – восстановитель; HCl – окислитель.



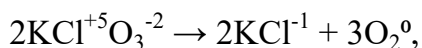
KI – восстановитель; MnO₂ – окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

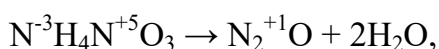


2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



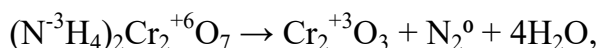
Cl^{+5} – окислитель; O^{-2} – восстановитель.



N^{+5} – окислитель; N^{-3} – восстановитель.

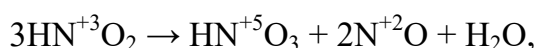


N^{+5} – окислитель; O^{-2} – восстановитель.



Cr^{+6} – окислитель; N^{-3} – восстановитель.

3. Диспропорционирование – окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.

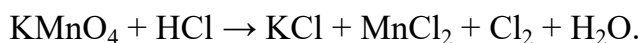


9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

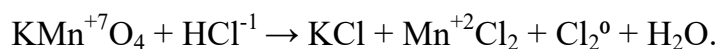
Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий:

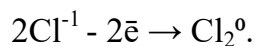
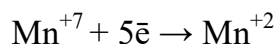
1. Записывают схему реакции:



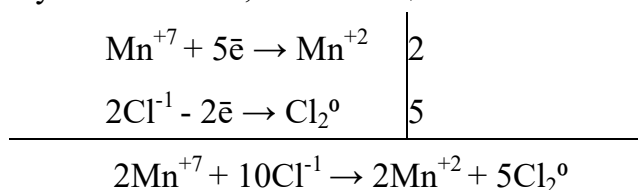
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



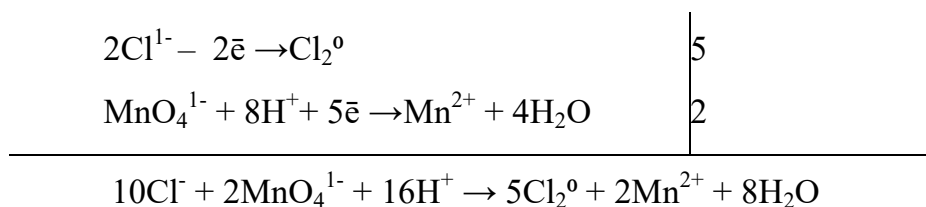
4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции:



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:

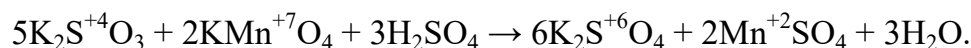


(для уравнивания ионной полуреакции используют H^{+} , OH^{-} или воду)

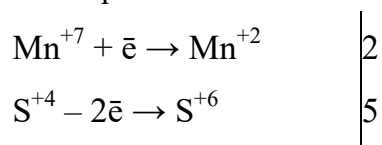
9.4. Примеры реакций окисления-восстановления

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

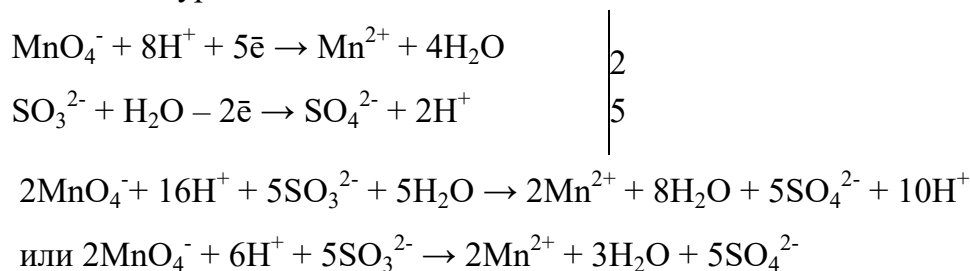
Реакции в кислой среде.



Электронный баланс:

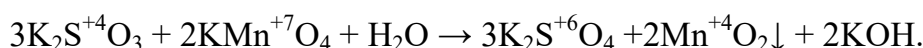


Метод полуреакций:

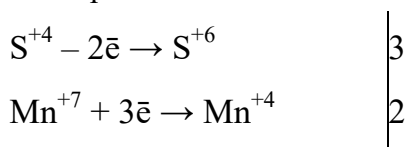


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

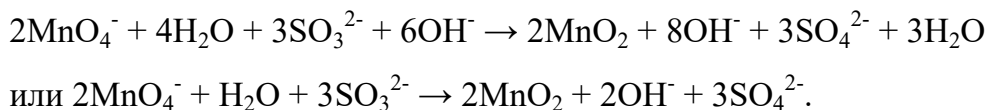
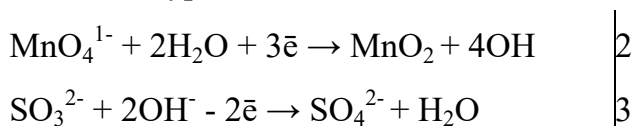
Реакции в нейтральной среде



Электронный баланс:

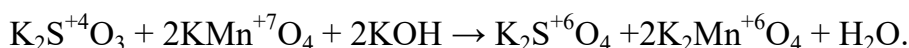


Метод полуреакций:

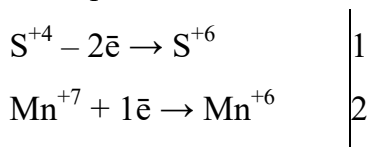


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

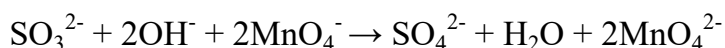
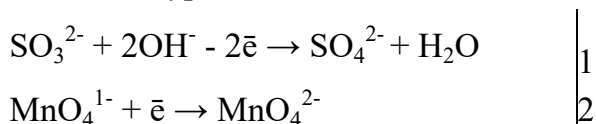
Реакции в щелочной среде.



Электронный баланс:



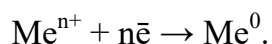
Метод полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

9.5. Электрохимический ряд активности металлов

Электрохимический ряд активности металлов (ряд напряжений, ряд стандартных электродных потенциалов) – последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения их стандартных электрохимических потенциалов E^0 , отвечающих полуреакции восстановления катиона металла



Ряд напряжений характеризует сравнительную активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах:



Значения электрохимических потенциалов являются функцией многих переменных и поэтому обнаруживают сложную зависимость от положения металлов в периодической системе. Так, окислительный потенциал катионов растёт с увеличением энергии атомизации металла, с увеличением суммарного потенциала ионизации его атомов и с уменьшением энергии гидратации его катионов. В самом общем виде ясно, что металлы, находящиеся в начале периодов, характеризуются низкими значениями электрохимических потенциалов и занимают места в левой части ряда напряжений. При этом чередование щелочных и щёлочноземельных металлов отражает явление диагонального сходства. Металлы, расположенные ближе к серединам периодов, характеризуются большими значениями потенциалов и занимают места в правой половине ряда. Последовательное увеличение электрохимического потенциала отражает уменьшение восстановительной активности металлов (свойство отдавать электроны) и усиление окислительной способности их катионов (свойство присоединять электроны). Таким образом, самым сильным восстановителем является металлический европий, а самым сильным окислителем – катионы золота Au^+ . В ряд напряжений традиционно включается водород, поскольку практическое измерение электрохимических потенциалов металлов производится с использованием стандартного водородного электрода.

Ряд напряжений используется на практике для сравнительной оценки химической активности металлов в реакциях с водными растворами солей и кислот и для оценки катодных и анодных процессов при электролизе.

Металлы, стоящие левее водорода, являются более сильными восстановителями, чем металлы, расположенные правее: они вытесняют последние из растворов солей. Например, взаимодействие $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ возможно только в прямом направлении.

Металлы, стоящие в ряду левее водорода, вытесняют водород при взаимодействии с водными растворами кислот-неокислителей; наиболее активные металлы (до алюминия включительно) – и при взаимодействии с водой. Металлы, стоящие в ряду правее водорода, с водными растворами кислот-неокислителей при обычных условиях не взаимодействуют.

При электролизе металлы, стоящие правее водорода, выделяются на катоде; восстановление металлов умеренной активности сопровождается выделением водорода; наиболее активные металлы (до алюминия) невозможно при обычных условиях выделить из водных растворов солей.

9.6. Прогнозирование направления окислительно-восстановительной реакции

О направлении окислительно-восстановительной реакции можно судить по изменению изобарно-изотермического потенциала системы ΔG (энергии Гиббса). Реакция принципиально возможна при $\Delta G^0 < 0$. В окислительно-восстановительной реакции изменение свободной энергии равно электрической работе, совершаемой системой, в результате которой электрон переходит от восстановителя к окислителю. Это находит отражение в формуле:

$$-\Delta G^0 = n \cdot F \cdot E^0,$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96,5 кК/моль; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, в расчете на 1 моль вещества; E – величина разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов двух сопряженных пар системы, которую называют электродвижущей силой реакций (ЭДС). Данное уравнение отражает физический смысл взаимосвязи E^0 и свободной энергии Гиббса реакции.

Для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо, чтобы разность потенциалов сопряженных пар была величиной положительной, что следует из уравнения, т.е. пара, потенциал которой выше, может выполнять роль окислителя. Реакция идет до тех пор, пока потенциалы обеих пар не станут равными. Следовательно, чтобы ответить на вопрос, будет ли данный восстановитель окисляться данным окислителем или, наоборот, нужно знать $\Delta E^0 = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восстан.}}$. Реакция протекает в направлении, которое приводит к образованию более слабого окислителя и более слабого восстановителя. Таким образом, сравнивая потенциалы двух сопряженных пар, можно принципиально решить вопрос направления процесса.

9.7. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

В некоторых случаях необходимо знать не только направление и интенсивность окислительно-восстановительных реакций, но и полноту протекания реакций. Например, в количественном анализе можно опираться только на те реакции, которые практически протекают на 100%. Поэтому прежде чем использовать ту или иную реакцию для решения какой-либо задачи, определяют константу равновесия (K_p) данной окислительно-восстановительных системы. Для определения K_p окислительно-восстановительных процессов используют таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{o.ф.}^x}{c_{в.ф.}^y}.$$

При достижении равновесия потенциалы сопряженных пар окислителя и восстановителя окислительно-восстановительного процесса становятся одинаковыми. Из уравнения Нернста в равновесных условиях E^0 реакции равна:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{n.р.}^x}{c_{и.в.}^y} \quad E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_p \quad K_p = 10^{\frac{E^0 n}{0,059}},$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; $c_{n.р.}^x$ и $c_{и.в.}^y$ – соответственно произведение равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Зная K_p , можно, не прибегая к опытным данным, рассчитать полноту протекания реакции. Чем больше разность между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя данной окислительно-восстановительной реакции и чем больше при этом переносится электронов, тем полнее эта реакция протекает в заданном направлении.

9.8. Гальванический элемент

Мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат окислительно-восстановительные потенциалы. Рассмотрим механизм возникновения потенциала. При погружении химически активного металла (Zn, Al) в раствор его соли, например Zn в раствор $ZnSO_4$, происходят дополнительное растворение металла в результате процесса окисления, образование пары, двойного электрического слоя на поверхности металла и возникновение потенциала пары Zn^{2+}/Zn^0 (рис. 21).

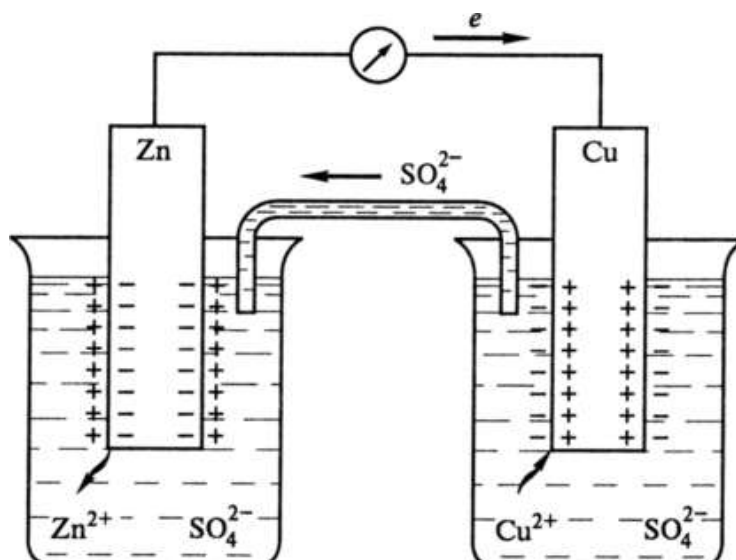
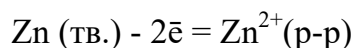
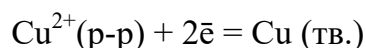


Рис. 21. Схема электрической цепи гальванического элемента

Металл, погруженный в раствор своей соли, например цинк в растворе сульфата цинка, называют электродом первого рода. Это двухфазный электрод, который заряжается отрицательно. Потенциал образуется в результате реакции окисления:



При погружении в раствор своей соли малоактивных металлов (Cu) наблюдается противоположный процесс. На границе металла с раствором соли происходит осаждение металла в результате процесса восстановления иона, обладающего высокой акцепторной способностью к электрону, что обусловлено высоким зарядом ядра и малым радиусом иона (рис. 21). Электрод заряжается положительно, в приэлектродном пространстве избыточные анионы соли формируют второй слой, возникает электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$. Потенциал образуется в результате процесса восстановления по второму механизму:

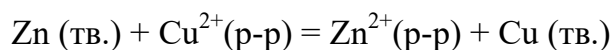


Механизм, величина и знак электродного потенциала определяются строением атомов участников электродного процесса.

Потенциал возникает на границе раздела металла с раствором в результате окислительного и восстановительного процессов, протекающих с участием металла (электрода) и образованием двойного электрического слоя называют *электродным потенциалом*.

Если отводить электроны с цинковой пластины на медную, то равновесие на пластинках нарушается. Для этого соединяют цинковую и медную пластины, погруженные в растворы их солей, металлическим проводником,

приэлектродные растворы – электролитным мостиком (трубка с раствором K_2SO_4), чтобы замкнуть цепь (рис. 21). В цепи появляется электрический ток, который обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Причиной возникновения и протекания электрического тока (ЭДС) в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (E).

Гальванический элемент – это система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительного процесса превращается в электрическую. Химическая цепь гальванического элемента обычно записывается в виде краткой схемы, где слева помещают более отрицательный электрод, указывают пару, образующуюся на этом электроде, вертикальной чертой, показывают скачок потенциала. Две черты обозначают границу между растворами. Заряд электрода указывается в круглых скобках:



Явление возникновения электрического тока при контакте разных металлов открыто итальянским физиологом, профессором медицины Болонского университета Л. Гальвани в 1786 году. Он описал процесс сокращения мышц задних лапок свежепрепарированной лягушки, закреплённых на медных крючках, при прикосновении стального скальпеля. Наблюдения были истолкованы первооткрывателем как проявление «животного электричества».

Итальянский физик и химик А. Вольта, заинтересовавшись опытами Л. Гальвани, увидел совершенно новое явление – создание потока электрических зарядов. Проверая точку зрения Л. Гальвани, А. Вольта проделал серию опытов и пришёл к выводу, что причиной сокращения мышц служит не «животное электричество», а наличие цепи из разных проводников в жидкости. В подтверждение этого А. Вольта заменил лапку лягушки изобретённым им электрометром и повторил все действия. В 1800 году А. Вольта впервые публично заявляет о своих открытиях на заседании Лондонского королевского общества, что проводник второго класса (жидкий) находится в середине и соприкасается с двумя проводниками первого класса из двух различных металлов. Вследствие этого возникает электрический ток того или иного направления.

В 1802 году русский физик В.В. Петров сконструировал самую большую в мире гальваническую батарею, состоявшую из 4200 медных и цинковых кружков диаметром около 35 миллиметров и толщиной около 2,5

миллиметра, между которыми были размещены бумажные, пропитанные раствором нашатыря. Именно Петровым впервые применена изоляция (с помощью сургуча). Вся конструкция была помещена в ящик из твердой древесины красного дерева, покрытый изолирующим слоем из различных смол. По современным оценкам батарея Петрова давала напряжение около 1500 В. Русский учёный исследовал свойства этой батареи как источника тока и показал, что действие её основано на химических процессах между металлами и электролитом. М.А. Шателен отмечал, что опыты Петрова можно считать исследованиями, положившими начало современной электротехнике в дуговых печах. Построенную им батарею Петров использовал для создания электрической дуги. Результаты его работы подробно изложены в труде «Известия о гальвани-вольтовых опытах», увидевшем свет в 1803 году.

9.9. Классификация гальванических элементов

Гальванические первичные элементы – это устройства для прямого преобразования химической энергии, заключенных в них реагентов (окислителя и восстановителя), в электрическую. Реагенты, входящие в состав источника, расходуются в процессе его работы, и действие прекращается после расхода реагентов. Примером гальванического элемента является элемент Даниэля-Якоби (рис. 21).



Рис. 22. Элемент Лекланше

Широкое распространение получили марганцево-цинковые элементы, не содержащие жидкого раствора электролита (сухие элементы, батарейки). Так, в солевых элементах Лекланше: цинковый электрод служит катодом, электрод из смеси диоксида марганца с графитом служит анодом, графит служит токоотводом. Электролитом является паста из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала в качестве загустителя. Щелочные

марганцево-цинковые элементы, в которых в качестве электролита используется паста на основе гидроксида калия, обладают целым рядом преимуществ (в частности, существенно большей ёмкостью, лучшей работой при низких температурах и при больших токах нагрузки). Солевые и щелочные элементы широко применяются для питания радиоаппаратуры и различных электронных устройств.

Щелочные марганцево-цинковые элементы, в которых в качестве электролита используется паста на основе гидроксида калия, обладают целым рядом преимуществ (в частности, существенно большей ёмкостью, лучшей работой при низких температурах и при больших токах нагрузки). Солевые и щелочные элементы широко применяются для питания радиоаппаратуры и различных электронных устройств.

Вторичные источники тока (аккумуляторы) – это устройства, в которых электрическая энергия внешнего источника тока превращается в химическую энергию и накапливается, а химическая – снова превращается в электрическую.

Одним из наиболее распространённых аккумуляторов является свинцовый (или кислотный). Электролитом является 25-30 % раствор серной кислоты. Electroдами кислотного аккумулятора являются свинцовые решётки, заполненные оксидом свинца, который при взаимодействии с электролитом превращается в $PbSO_4$.

Также существуют щелочные аккумуляторы: наибольшее применение получили никель-кадмиевые и никель-металлгидридные аккумуляторы, в которых электролитом служит гидроксид калия.

В различных электронных устройствах (мобильные телефоны, планшеты, ноутбуки), в основном, применяются литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы, характеризующиеся высокой ёмкостью и отсутствием эффекта памяти.

Электрохимические генераторы (топливные элементы) – это элементы, в которых происходит превращение химической энергии в электрическую. Окислитель и восстановитель хранятся вне элемента, в процессе работы непрерывно и отдельно подаются к электродам. В процессе работы топливного элемента электроды не расходуются. Восстановителем является водород, метанол, метан в жидком или газообразном состоянии. Окислителем обычно является кислород из воздуха или чистый. В кислородно-водородном топливном элементе с щелочным электролитом, происходит превращение химической энергии в электрическую. Энергоустановки применяются на космических кораблях: они обеспечивают энергией космический корабль и космонавтов.

Гальванические элементы используются в системе сигнализации, фонарях, часах, калькуляторах, аудиосистемах, игрушках, радио, автооборудовании, пультах дистанционного управления, компьютерах.

Аккумуляторы используются для запуска двигателей машин; возможно так же и применение в качестве временных источников электроэнергии в местах, удалённых от населенных пунктов.

Топливные элементы применяются в производстве электрической энергии (на электрических станциях), аварийных источниках энергии, автономном электроснабжении, транспорте, бортовом питании, мобильных устройствах.

В электрохимической ячейке (гальваническом элементе) электроны, остающиеся после образования ионов, удаляются через металлический провод и рекомбинируют с ионами другого вида. Т.е. заряд во внешней цепи переносится электронами, а внутри ячейки через электролит, в который погружены металлические электроды, – ионами. Таким образом, получается замкнутая электрическая цепь.

Разность потенциалов, измеряемая в гальваническом элементе, объясняется различием в способности каждого из металлов отдавать электроны. Каждый электрод имеет собственный потенциал, каждая система электрод-электролит представляет собой полуэлемент, а любые два полуэлемента образуют электрохимическую ячейку. Потенциал одного электрода называют потенциалом полуэлемента, он определяет способность электрода отдавать электроны. Очевидно, что потенциал каждого полуэлемента не зависит от наличия другого полуэлемента и его потенциала. Потенциал полуэлемента определяется концентрацией ионов в электролите и температурой. При сочетании двух металлов можно выяснить возникающую между ними разность потенциалов и направление потока электронов.

9.10. Классификация электродов

Существует два подхода к классификации электродов:

- по *механизму электродной реакции* различают 3 вида электродов.

1. Электроды первого рода – это металлические или газовые электроды, которые обратимо обмениваются с раствором катионами. Сюда относятся все металлические электроды и водородный электрод.

2. Электроды второго рода – это электроды, которые обратимо обмениваются с раствором анионами. К таким электродам относится распространенный в настоящее время хлорсеребряный электрод и встречающийся реже каломельный электрод.

К электродам, которые обратимо обмениваются с раствором анионами, относятся газовые электроды (кислородный, хлорный и другие). В них платиновая пластинка играет роль проводника электронов, участвующих в электрохимической реакции.

3. Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного металла (обычно Pt), погруженного в раствор двух солей, которые содержат одноименные катионы или анионы в разных степенях окисления. Материал такого электрода не участвует в электрохимической реакции, а служит только для подвода или отвода электронов участникам этой реакции.

- по назначению различают два вида электродов.

1. Электроды сравнения – это электроды с известным устойчивым значением электродного потенциала, которые применяются для определения электродных потенциалов других электродов. Таким электродом является стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Однако он неудобен при работе. Поэтому в качестве электродов сравнения часто применяют насыщенные электроды 2-го рода – хлорсеребряный и каломельный электроды. Эти электроды отличаются хорошей воспроизводимостью и постоянством потенциала, а также легкостью изготовления.

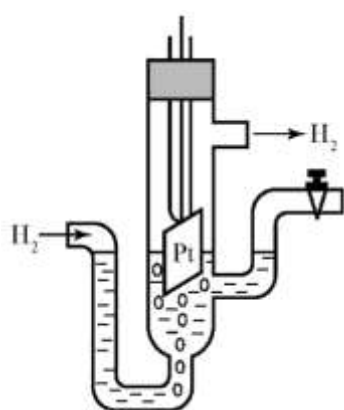


Рис. 23 Водородный электрод

Индикаторные электроды – это электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого в растворе иона. В настоящее время в качестве индикаторных электродов наиболее широко распространены так называемые ионоселективные (мембранные) электроды. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, которые протекают на границе мембраны с раствором. Мембрана должна быть селективна по отношению к определенному иону даже в присутствии других видов ионов. В зависимости от природы мембраны ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Водородный электрод представляет собой полуэлемент, состоящий из платиновой пластины, покрытой тонким, рыхлым слоем платины, опущенной в раствор серной кислоты с концентрацией 1 моль-экв/л (рис. 23). Водородная пара образуется в результате окислительно-восстановительного процесса:

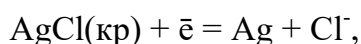
Водородный электрод представляет собой полуэлемент, состоящий из платиновой пластины, покрытой тонким, рыхлым слоем платины, опущенной в раствор серной кислоты с концентрацией 1 моль-экв/л (рис. 23). Водородная пара образуется в результате окислительно-восстановительного процесса:



Через раствор пропускают водород, в пористом слое платины часть его переходит в атомарное состояние. Все это заключено в стеклянный со-

суд. Водородный электрод представляет собой трехфазный электрод первого рода (газометаллический). Анализируя уравнение электродного потенциала для водородного электрода, можно сделать вывод, что потенциал водородного электрода линейно увеличивается с уменьшением водородного показателя рН (ростом кислотности) среды и уменьшением парциального давления газообразного водорода над раствором.

Хлорсеребряный электрод (рис. 24) состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра электролитическим способом и погруженной в раствор хлорида калия известной концентрации. Потенциалоопределяющей полуреакцией является:



а потенциал данного электрода определяется активностью хлорид-анионов. Его потенциал при 25°C равен +0,222 В (±0,2 мВ) и существенно зависит от температуры (изменяется растворимость KCl).

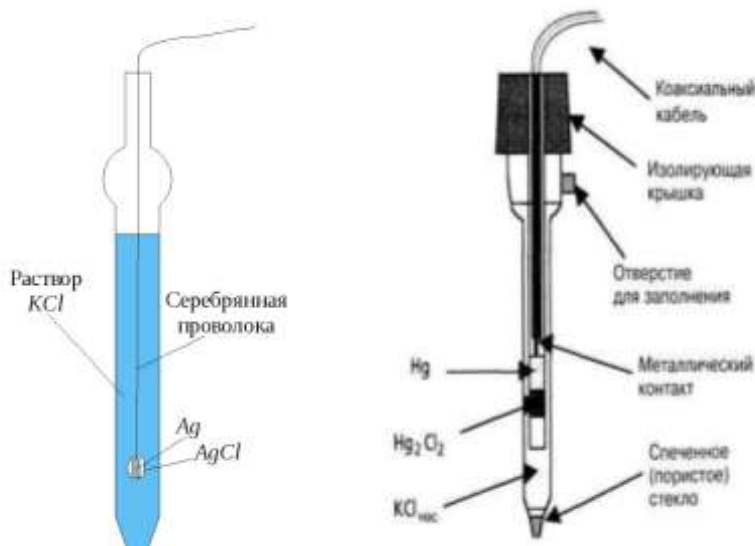
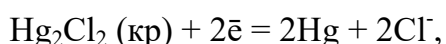


Рис. 24. Хлорсеребряный и каломельный электроды

Каломельный электрод представляет собой ртутный электрод, помещенный в насыщенный раствор Hg_2Cl_2 (каломель) и раствор KCl определенной концентрации (рис. 24). В основе работы электрода лежит окислительно-восстановительная реакция:



а потенциал так же определяется активностью хлорид-анионов. Потенциал насыщенного каломельного электрода при 25°C равен +0,242 В (±0,1 мВ).

Нормальный каломельный электрод и децинормальный (имеются ввиду концентрации хлорида калия), имеющие потенциалы +0,280 В и +0,334 В, соответственно, менее восприимчивы к изменению температуры,

но при длительном использовании изменяют свои показания вследствие испарения воды.

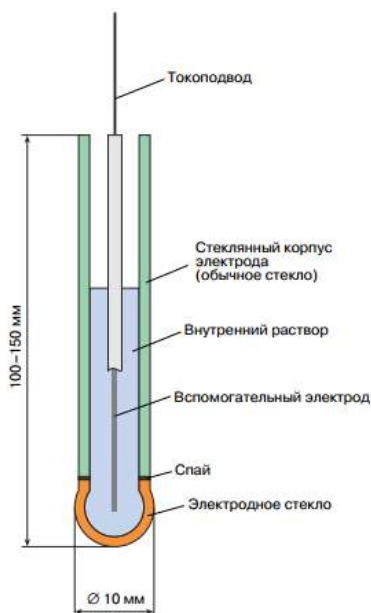


Рис. 25. Стеклянный электрод

Стеклянный электрод относится к ионоселективным электродам с водородной функцией и применяется для определения концентрации ионов H^+ . Он представляет собой стеклянную трубочку, заканчивающуюся шарообразной стеклянной мембраной определенного химического состава, с толщиной стенки 0,01...0,001 мм (рис. 25). Шарик заполнен 0,1 М раствором HCl , в который погружена серебряная проволока, покрытая $AgCl$. Он отличается от других электродов тем, что в электродной реакции электроны не принимают участия. Электродный процесс сводится к обмену ионами водорода между стеклом и раствором.

Ионоселективные электроды, используемые для определения катионов и анионов, представляют собой инертные пластмассовые трубочки, у которых один конец закрыт мембраной, чувствительной к определяемому иону, а через другой конец вставляется электрод сравнения. Внутрь трубочки заливается раствор с определенной концентрацией анализируемого иона. Собранный таким образом электрод погружается в исследуемый раствор. Различают ионоселективные электроды с *твердыми, жидкими и пленочными мембранами* (рис. 26).



Рис. 26. Электроды с твердой (а) и с жидкой (б) мембраной

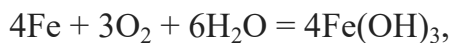
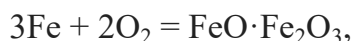
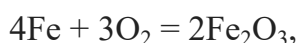
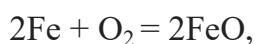
Твердые мембраны создаются на основе металлических систем, ионообменных смол, стекол различного состава и моно- и поликристаллов

труднорастворимых солей. В жидких мембранах растворы жидких ионообменных катионов или анионов отделены от анализируемого раствора пористыми полупроницаемыми мембранами. В пленочных мембранах активными являются те же самые вещества, что и в жидких мембранах, но они нанесены на полимерную основу (например, поливинилхлоридную).

9.11. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Разрушение по физическим причинам не является коррозией, а характеризуется понятиями «эрозия», «истирание», «износ». Причиной коррозии служит термодинамическая неустойчивость конструкционных материалов к воздействию веществ, находящихся в контактирующей с ними среде.

Процесс химической коррозии железа в воде схематически можно представить следующими уравнениями:



Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и является тем, что называют ржавчиной. Скорость коррозии, как и всякой химической реакции, очень сильно зависит от температуры. Повышение температуры на 100° может увеличить скорость коррозии на несколько порядков.

Коррозионные процессы отличаются широким распространением и разнообразием условий и сред, в которых они протекают. Поэтому пока нет единой и всеобъемлющей классификации встречающихся случаев коррозии.

Под коррозией металла понимают происходящее на поверхности электрохимическое или химическое разрушение металлического материала. Наиболее часто при коррозии металл окисляется с образованием ионов металла, которые при дальнейших превращениях дают различные продукты коррозии. Коррозия может быть вызвана как химическим, так и электрохимическим процессом.

По типу агрессивных сред, в которых протекает процесс разрушения, коррозия может быть следующих видов: газовая, атмосферная, в неэлектролитах и электролитах.

Различают 4 основные вида коррозии.

Электрохимическая коррозия. Металлы обычно содержат примеси других металлов и неметаллов. При соприкосновении таких металлов с электролитом (которым может служить H_2O , адсорбированная из воздуха, поскольку в ней, как правило, имеются ионы растворенных веществ) на поверхности металла возникает множество микрогальванических пар. В этих парах атомы более активного металла (обычно Fe) играют роль анода, а атомы менее активного – роль катода (рис. 27). На катоде идет процесс восстановления молекул O_2 в нейтральной и щелочной средах, или ионов H^+ – в кислой среде. На аноде происходит окисление атомов металла, из которых состоит анод, с образованием катионов Me^{n+} . Последние переходят в электролит (растворение анода) и соединяются с ионами OH^- , с образованием гидроксида $Me(OH)_n$ и других продуктов (ржавчина). В результате металл, играющий роль анода, разрушается.

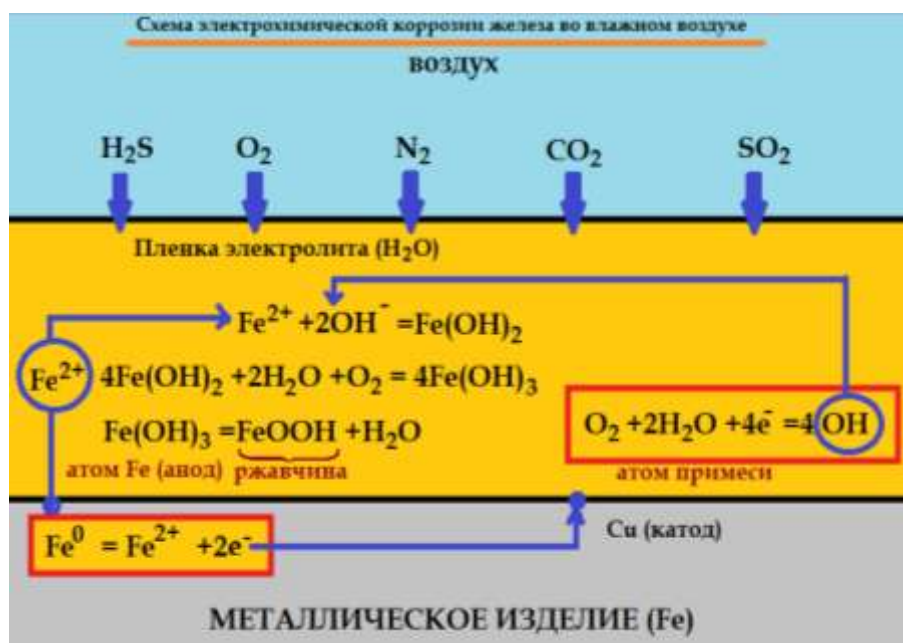


Рис. 27. Электрохимическая коррозия

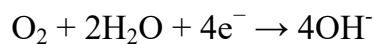
Скорость электрохимической коррозии тем больше, чем дальше друг от друга расположены металлы в ряду напряжений, и чем выше температура окружающей среды. Чистые металлы устойчивы к коррозии.

Роль катода при электрохимической коррозии могут выполнять не только менее активные металлы, но и примеси неметаллов, способных принимать электроны.

Водородная и кислородная коррозия. Если происходит восстановление ионов H_3O^+ или молекул воды H_2O , говорят о водородной коррозии или коррозии с водородной деполяризацией. Восстановление ионов происходит по следующей схеме:



Если водород не выделяется, что часто происходит в нейтральной или сильно щелочной среде, происходит восстановление кислорода и здесь говорят о кислородной коррозии или коррозии с кислородной деполяризацией:



Коррозионный элемент может образовываться не только при соприкосновении двух различных металлов. Коррозионный элемент образуется и в случае одного металла, если, например, структура его поверхности неоднородна (например, межкристаллитная коррозия).

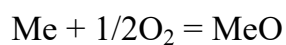
Химическая коррозия. Химическая коррозия – взаимодействие поверхности металла с коррозионно-активной средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических процессов на границе фаз. В этом случае взаимодействия окисления металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте.

К химической коррозии относятся:

- газовая коррозия – коррозионное разрушение под воздействием газов при высоких температурах;
- коррозия в жидкостях-неэлектролитах.

Газовая коррозия. Газовая коррозия – наиболее распространенный вид химической коррозии. При высоких температурах поверхность металла под воздействием газов разрушается. Это явление наблюдается в основном в металлургии (оборудование для горячей прокатки,ковки, штамповки, детали двигателей внутреннего сгорания и др.)

Самый распространенный случай химической коррозии – взаимодействие металла с кислородом. Процесс протекает по реакции:



Направление этой реакции (окисления) определяется парциальным давлением кислорода в смеси газов (p_{O_2}) и давлением диссоциации паров оксида при определенной температуре (p_{MeO}).

Химическая коррозия в жидкостях-неэлектролитах. Жидкостинезлектролиты – это жидкие среды, которые не являются проводниками электричества. К ним относятся: органические (бензол, фенол, хлороформ, спирты, керосин, нефть, бензин); неорганического происхождения (жидкий бром, расплавленная сера и т.д.). Чистые неэлектролиты не реагируют с металлами, но с добавлением даже незначительного количества примесей процесс взаимодействия резко ускоряется. Например, если нефть будет со-

держат серу или серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны) процесс химической коррозии ускоряется. Если вдобавок увеличится температура, в жидкости окажется растворенный кислород – химическая коррозия усилится.

Присутствие в жидкостях-неэлектролитах влаги обеспечивает интенсивное протекание коррозии уже по электрохимическому механизму.

Химическая коррозия в жидкостях-неэлектролитах подразделяется на несколько стадий:

- подход окислителя к поверхности металла;
- хемосорбция реагента на поверхности;
- реакция окислителя с металлом (образование оксидной пленки);
- десорбция оксидов с металлом (может отсутствовать);
- диффузия оксидов в неэлектролит (может отсутствовать).

Для защиты конструкций от химической коррозии в жидкостях-неэлектролитах на ее поверхность наносят покрытия, устойчивые в данной среде.

На скорость химической коррозии очень сильное влияние оказывает температура. При ее повышении процессы окисления идут намного быстрее. Особенно сильно влияет переменный нагрев и охлаждение. В защитной пленке вследствие появления термических напряжений образуются трещины. Сквозь трещины окислительный компонент среды имеет непосредственный доступ к поверхности. Формируется новая оксидная пленка, а старая – постепенно отслаивается.

Большую роль в процессе коррозии играет состав газовой среды. Но это индивидуально для каждого металла и изменяется с колебанием температур. Например, медь очень быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в среде, содержащей SO_2 . Никель же наоборот, интенсивно корродирует при контакте с атмосферой SO_2 , но устойчив в средах O_2 , CO_2 и H_2O . Хром относительно устойчив во всех четырех средах.

Если давление диссоциации окисла выше давления окисляющего компонента – окисление металла прекращается, он становится термодинамически устойчивым.

Скорость окисления зависит от состава сплава. Возьмем, к примеру, железо. Добавки серы, марганца, фосфора и никеля не влияют на его окисление. Кремний, хром, алюминий – замедляют процесс. А бериллий, кобальт, титан и медь очень сильно тормозят окисление. При высоких температурах интенсифицировать процесс могут вольфрам, молибден и ванадий. Это объясняется летучестью или легкоплавкостью окислов.

На скорость протекания химической коррозии влияет и характер обработки поверхности. Если поверхность гладкая, то она окисляется немного медленнее, чем бугристая поверхность с дефектами.

9.12. Защита от коррозии



Коррозия – процесс поверхностный и при отсутствии трещин внутри металла развиваться не может. Поэтому одним из способов защиты от коррозии является нанесение на поверхность металла *металлических и неметаллических покрытий*.

В качестве металлических покрытий используются пленки Au, Ag, Ni, Cr, Zn и других металлов, которые мало подвергаются коррозии из-за своей индифферентности или по причине образования прочных оксидных пленок. Некоторые из этих металлов (Au, Ag, Ni, Cr), помимо защитной функции, выполняют и эстетическую – придают изделиям приятный внешний вид.

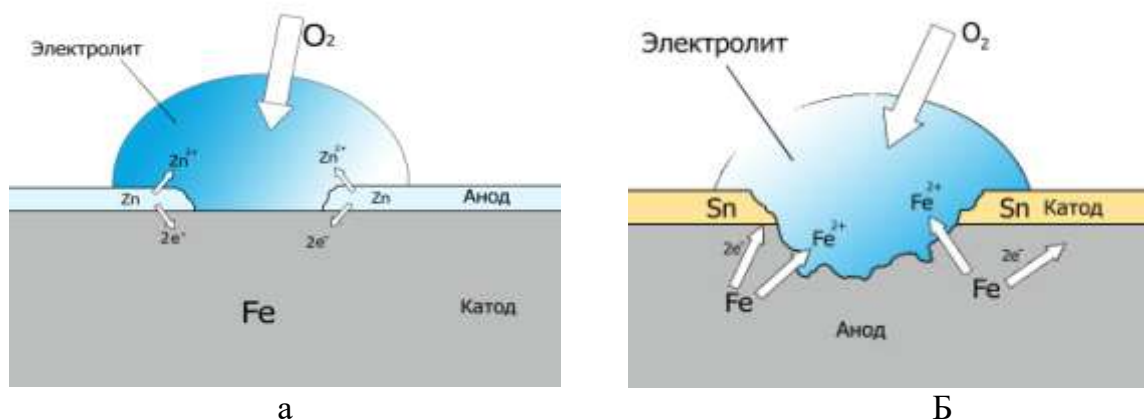


Рис. 28. Кислородная коррозия оцинкованного железа (а) и железа, покрытого оловом (б)

Различают два вида металлических покрытий – анодное и катодное. Покрытие называется анодным, если оно изготовлено из металла более активного, чем защищаемый; катодным, если изготовлено из менее активного металла (рис. 28). Примером анодных покрытий для изделий из железа являются пленки из Cr, Zn, примером катодных – пленки из Ni, Sn, Ag, Au.

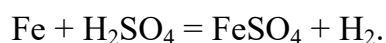
Катодные покрытия не защищают металлы в случае нарушения их целостности (трещины, царапины), так как при наличии электролита возникает гальваническая пара, роль растворимого анода в которой играет защищаемый металл.

Неметаллические покрытия также делятся на два вида: неорганические и органические. В качестве органических покрытий используются пленки лаков, красок, пластмасс, резины, битума, в качестве неорганических – эмали.

Протекторная защита заключается в соединении защищаемого изделия проводником с протектором – пластиной из более активного металла (Al, Mg, Zn). В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, предохраняя от коррозии металлическое изделие или конструкцию.

Электрохимическая (катодная) защита заключается в соединении защищаемого изделия с катодом внешнего источника тока, вследствие чего изделие становится катодом. Анодом служит вспомогательный, обычно стальной, электрод (кусочек металла), который и разрушается в процессе коррозии.

Пассивация металлов. Известно, что серная кислота взаимодействует с железом в соответствии с уравнением:



Несколько иначе идет реакция железа с азотной кислотой:



В отличие от разбавленных концентрированная серная и азотная кислота, не взаимодействует с железом. Правильнее сказать, что кратковременное взаимодействие происходит, но оно быстро прекращается. В крепких растворах этих кислот железо пассивируется. Металлы можно перевести в пассивное состояние не только под действием окислителей, но и электрохимически, подав на них положительный потенциал.

Способность металлов пассивироваться широко используют для их защиты от коррозии. Пассивируя металл, т.е. создавая оксидные или солевые пленки, можно проводить окраску или тонирование металлов. Толщина таких пленок соизмерима с длиной волны видимого света, поэтому цвет тонированной поверхности зависит от толщины покрытия и цвета металла.

Тонированию чаще всего подвергают изделия из меди и ее сплавов, а также из алюминия, олова, никеля.

Издавна известен процесс воронения и синения сталей. По существу, это термический способ их оксидирования. Его проводят на воздухе при 350-360°C. Поверхность изделий предварительно покрывают тонким слоем 15-20% раствора асфальтового лака в бензине и подсушивают на воздухе. Такой же эффект может быть получен при оксидирующей обработке изделий в кипящем растворе щелочи в присутствии нитратов и нитритов щелочных металлов.

Оксидирование металлов в промышленных масштабах осуществляют не только для их противокоррозионной защиты и декорировки изделий, но и для придания электроизоляционных свойств поверхностному слою и увеличению коэффициента отражения зеркал. Оксидный слой также используют в качестве грунта под окраску и лакировку.

Ингибиторы коррозии металлов. Применение ингибиторов – один из эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах (в атмосферных, в морской воде, в охлаждающих жидкостях и солевых растворах, в окислительных условиях и т.д.). Ингибиторы – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их. Название ингибитор происходит от лат. *inhibere*, что означает сдерживать, останавливать. Ингибиторы взаимодействуют с промежуточными продуктами реакции или с активными центрами, на которых протекают химические превращения. Они весьма специфичны для каждой группы химических реакций. По современным представлениям защитное действие ингибиторов связано с их адсорбцией на поверхности металлов и торможением анодных и катодных процессов.

Первые ингибиторы найдены случайно, опытным путем, и часто становились клановым секретом. Известно, что дамасские мастера для снятия окалины и ржавчины пользовались растворами серной кислоты с добавками пивных дрожжей, муки, крахмала. Эти примеси были одними из первых ингибиторов. Они не позволяли кислоте действовать на оружейный металл, в результате чего растворялись лишь окалина и ржавчина. Работа по борьбе с коррозией имеет важнейшее народнохозяйственное значение.

9.13. Электролиз

Электролиз – физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита. Электролиз является одним из лучших способов золочения или покрытия металла медью, золотом.

Упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях происходит в электрическом поле, которое создаётся электродами – проводниками, соединёнными с полюсами источника электрической энергии. Катодом при электролизе называется отрицательный электрод, анодом – положительный. Положительные ионы – катионы (ионы металлов, водородные ионы, ионы аммония и др.) – движутся к катоду, отрицательные ионы – анионы (ионы кислотных остатков и гидроксильной группы) – движутся к аноду.

Реакции, происходящие при электролизе на электродах, называются вторичными. Первичными являются реакции диссоциации в электролите. Разделение реакций на первичные и вторичные помогло М. Фарадею установить законы электролиза.

Электролиз широко применяется в современной промышленности. В частности, электролиз является одним из способов промышленного получения алюминия, меди, водорода, диоксида марганца, пероксида водорода. Большое количество металлов извлекается из руд и подвергается переработке с помощью электролиза (электроэкстракция, электрорафинирование). Также электролиз является основным процессом, благодаря которому функционирует химический источник тока.

Электролиз находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации). Применяется для получения многих веществ (металлов, водорода, хлора и др.), при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), воспроизведении формы предметов (гальванопластика).

Законы электролиза Фарадея являются количественными соотношениями, основанными на электрохимических исследованиях, опубликованных М. Фарадеем в 1836 году.

Первый закон: масса вещества, осаждённого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, переданного на этот электрод. Под количеством электричества имеется в виду электрический заряд, измеряемый, как правило, в кулонах.

Второй закон: для данного количества электричества (электрического заряда) масса химического элемента, осаждённого на электроде, прямо пропорциональна эквивалентной массе элемента. Эквивалентной массой вещества является его молярная масса, делённая на целое число, зависящее от химической реакции, в которой участвует вещество.

Законы Фарадея можно записать в виде следующей формулы:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \cdot \left(\frac{M}{z}\right),$$

где m – масса осаждённого на электроде вещества; Q – полный электрический заряд, прошедший через вещество; F – 96485 Кл·моль⁻¹ – постоянная

Фарадея; M – молярная масса вещества; z – валентное число ионов вещества (число электронов на один ион); M/z – это эквивалентная масса осаждённого вещества.

Для первого закона Фарадея M , F и z являются константами, так что, чем больше величина Q , тем больше будет величина m .

Для второго закона Фарадея Q , F и z являются константами, так что чем больше величина M/z (эквивалентная масса), тем больше будет величина m .

В простейшем случае используется постоянный ток и полный электрический заряд (прошедший через систему) за время электролиза равен: $Q = I \cdot t$, что приводит к выражению:

$$m = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{M}{z} \right),$$

где размерность тока I ампер-час (ампер-секунда и др.) определяет размерность времени электролиза t . и тогда

$$n = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{1}{z} \right),$$

где n – выделенное количество вещества (количество молей) $n = m/M$, t – время действия постоянного тока.

Не все вещества будут электролизироваться при пропускании электрического тока. Существуют некоторые закономерности и правила (табл. 8).

Таблица 8

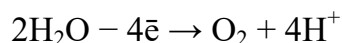
Закономерности и правила электролиза

Катионы активных металлов	Катионы менее активных металлов	Катионы неактивных металлов
Li ⁺ , Cs ⁺ , Rb ⁺ , K ⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺ , Al ³⁺	Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , In ³⁺ , Tl ⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mo ⁴⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺	Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ³⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺
Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением водорода	В водном растворе восстанавливается металл (при малой концентрации катионов в растворе - металл и водород)	Легко разряжаются, и восстанавливается только металл
Анионы кислородсодержащих кислот и фторид-ион	Гидроксид-ионы; анионы бескислородных кислот (кроме F ⁻)	
PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻	OH ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻	
Тяжело разряжаются (только из расплавов), в водном растворе электролизу подвергается вода с выделением кислорода	Легко разряжаются	

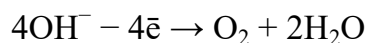
Поскольку частицы, способные восстанавливаться на катоде, являются окислителями, то при наличии нескольких таких частиц раньше других восстанавливаются те из них, которые являются более сильными окислителями, т.е. частицы с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В процессе катодного восстановления водных растворов катионы растворенных веществ конкурируют с молекулами растворителя – H_2O или (что термодинамически эквивалентно) с образующимися при диссоциации воды ионами водорода H^+ . ОВ-потенциал, характеризующий окислительные свойства воды при заданной величине рН, можно определить исходя как из ОВ-системы $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, так и системы $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

Очередность окисления, как и восстановления, частиц при электролизе определяется величиной их ОВ-потенциала. В первую очередь на аноде окисляются частицы с более низким потенциалом. Если анод изготовлен из металла, имеющего очень высокий потенциал, окислению при электролизе подвергаются частицы раствора электролита. В качестве таких анодов в технике используют электроды из золота, платины и других малоактивных металлов, а также неметаллические электроды, например, графитовые. При электролизе с нерастворимым анодом последний не претерпевает изменений в ходе процесса и выполняет роль проводника электронов.

Анодные процессы при электролизе водных растворов электролитов необходимо рассматривать с учетом восстановительных свойств воды:



Процесс окисления воды можно представить также уравнением, учитывающим диссоциацию воды с образованием гидроксид-ионов:



По существу, оба уравнения описывают термодинамически эквивалентные ОВ-системы. ОВ-потенциал этой системы (кислородного электрода), характеризующий восстановительные свойства воды, в значительной степени зависит от рН среды.

Если ОВ-потенциал металлического анода ниже, чем потенциал воды и других восстановителей, имеющих у анода, то окислению подвергается металл анода. В качестве растворимых электродов можно использовать многие металлы, даже такие малоактивные, как медь, серебро и другие. Электролиз с растворимым анодом широко используется в технике для получения чистых металлов, для нанесения металлических покрытий, для очистки меди, никеля, серебра и других металлов от примесей. Так, электрохимический способ очистки (рафинирования) черновой меди проводят

электролизом раствора соли меди (+2), используя в качестве растворимого анода черновую медь, а в качестве катода – чистую медь.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие химические реакции относятся к окислительно-восстановительным?
2. Приведите примеры веществ, которые являются типичными восстановителями и типичными окислителями. Объясните почему.
3. Назовите типы окислительно-восстановительных реакций и приведите примеры.
4. Какие процессы происходят в гальванических элементах?
5. В голубой раствор хлорида меди (II) опускают очищенный железный гвоздь, который покрывается налетом меди, раствор при этом приобретает зеленую окраску. К какому типу реакций относится происходящий химический процесс?
6. Что такое электролиз?
7. Как называется процесс разрушения металла в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой?
8. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса
$$\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$

10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения или *координационные соединения* – частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.



Альфред Вернер

Швейцарский химик, создатель координационной теории, которая легла в основу химии комплексных соединений, лауреат Нобелевской премии по химии (1913)

Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик А. Вернер (1866-1919). Координационная теория Вернера 1893 года была первой попыткой объяснить структуру комплексных соединений. Эта теория предложена до открытия электрона Д. Томсоном в 1896 году, и до разработки электронной теории валентности. А. Вернер не имел в своём распоряжении никаких инструментальных методов исследований, а все его исследования были сделаны интерпретацией простых химических реакций.

Представления о возможности существования «дополнительных валентностей», зародившиеся при изучении четвертичных аминов, Вернер применяет и к «комплексным соединениям». В статье «К теории сродства и валентности», опубликованной в 1891 г., Вернер определяет сродство как «силу, исходящую из центра атома и равномерно распространяющуюся во всех направлениях, геометрическое выражение которой, таким образом, представляет собой не определённое число основных направлений, а сферическую поверхность». Два года спустя в статье «О строении неорганических соединений» Вернер выдвинул координационную теорию, согласно которой в неорганических молекулярных соединениях центральное ядро составляют комплексообразующие атомы. Вокруг этих центральных атомов расположено в форме простого геометрического полиэдра определённое число других атомов или молекул. Число атомов, сгруппированных вокруг центрального ядра, Вернер назвал координационным числом. Он считал, что при координационной связи существует общая пара электронов, которую одна молекула или атом отдаёт другой. Поскольку Вернер предположил существование соединений, которые никто никогда не наблюдал и не синтезировал, его теория вызвала недоверие со стороны многих известных химиков, считавших, что она без всякой необходимости усложняет представление о химической структуре и связях.

Поэтому в течение следующих двух десятилетий Вернер и его сотрудники создавали новые координационные соединения, существование которых предсказывалось его теорией. В числе созданных ими соединений были молекулы, обнаруживающие оптическую активность, то есть способность отклонять поляризованный свет, но не содержащие атомов углерода, которые, как полагали, были необходимы для оптической активности молекул. В 1911 г. осуществление Вернером синтеза более чем 40 оптически активных молекул, не содержащих атомов углерода, убедило химическое сообщество в справедливости его теории.

В 1913 г. Вернеру присуждена Нобелевская премия по химии «в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах, которые позволяли по-новому взглянуть на результаты ранее проведённых исследований, и открывали новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии». По словам Т. Нордстрема, который представлял его от имени Шведской королевской академии наук, работа А. Вернера «дала импульс развитию неорганической химии», стимулировав возрождение интереса к этой области после того, как она какое-то время пребывала в забвении.

10.1. Основные термины

Комплексообразователь – центральный атом комплексной частицы. Обычно комплексообразователь – атом металла, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, иода и других неметаллов. Комплексообразователь обычно положительно заряжен и в таком случае именуется в современной научной литературе металлоцентром; заряд комплексообразователя может быть также отрицательным или равным нулю.

Лиганды (адденды) – атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя. Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения, представлявшие собой молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода H^+ .

Внутренняя сфера комплексного соединения – центральный атом со связанными с ним лигандами, то есть, собственно, комплексная частица.

Внешняя сфера комплексного соединения – остальные частицы, связанные с комплексной частицей ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.

Дентатность лиганда определяется числом координационных мест, занимаемых лигандом в координационной сфере комплексообразователя. Различают монодентатные (унидентатные) лиганды, связанные с центральным атомом через один из своих атомов, то есть одной ковалентной связью,

бидентатные (связанные с центральным атомом через два своих атома, то есть, двумя связями), три-, тетрадентатные и т. д.

Координационное число (КЧ) – число связей, образуемых центральным атомом с лигандами. Для комплексных соединений с монодентатными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в случае полидентатных лигандов – числу таких лигандов, умноженному на дентатность.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость. Так, для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления I (Ag, Cu, Au, I и др.) наиболее характерно координационное число 2: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{I}\text{Br}_2]^-$.

Элементы-комплексообразователи со степенью окисления II (Zn, Pt, Pd, Cu и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В аквакомплексах координационное число комплексообразователя в степени окисления II чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления III и IV (Pt, Al, Co, Cr, Fe), имеют в комплексах, как правило, координационное число 6: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Известны комплексообразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов: кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с координационным числом 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с координационным числом 4. Большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия(III) возможны координационные числа 4 и 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых координационное число равно 12 – $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

10.2. Номенклатура

1. В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть – анион, затем положительно заряженную часть – катион.

2. Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют лиганды – анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: Cl^- – хлоро, CN^- – циано, SCN^- – тиоцианато, NO_3^- – нитрато, SO_3^{2-} – сульфито, OH^- – гидроксо и т. д. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака – аммин, для воды – аква, для оксида углерода(II) – карбонил.

3. Число монодентантных лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно (часто не приводится), 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Для полидентантных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т. д.

4. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

5. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

6. В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

10.3. Типы комплексных соединений

Существует несколько типов комплексных соединений, в основу которых положены различные принципы.

По заряду комплекса.

1. Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминцинка(II),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II).

2. Анионные комплексы: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – тетрафторобериллат(II) калия,

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидридоалюминат(III) лития,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(III) калия.

3. Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона – комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина(II).

По числу мест, занимаемых лигандами в координационной сфере.

1. Монодентатные лиганды. Такие лиганды бывают нейтральными (молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др.) и заряженными (ионы CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , SCN^- , и др.).
2. Бидентатные лиганды. Примерами служат лиганды: ион аминокислотной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, оксалатный ион $^- \text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}^-$, карбонат-ион CO_3^{2-} , сульфат-ион SO_4^{2-} , тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
3. Полидентатные лиганды. Например, комплексоны - органические лиганды, содержащие в своём составе несколько групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ или $-\text{COOH}$ (этилендиаминтетрауксусная кислота - ЭДТА). Циклические комплексы, образуемые некоторыми полидентатными лигандами, относят к хелатным (гемоглобин и др.).

По природе лиганда.

1. Аммиакаты - соединения, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и др.
2. Аквакомплексы - в которых лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.
3. Карбонилы - комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.
4. Ацидокомплексы - комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. К ним относятся комплексные соли: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.
5. Гидроксокомплексы - комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и др.

По химическим свойствам различают кислоты, основания, соли, неэлектролит,

1. Кислоты: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ - тетрахлороаурат (III) водорода; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ - гексахлороплатинат (IV) водорода;
2. Основания: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - гидроксид тетраамминмеди (II); $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ - гидроксид диамминсеребра;
3. Соли: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ - гексагидроксоалюминат калия; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - хлорид гексааквахрома (III);
4. Неэлектролиты: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - дихлородиамминплатина.

10.4. Изомерия координационных соединений

Под *изомерией* понимают способность к разному взаимному расположению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового общего состава, диктующую отличия в химических и физических свойствах соответствующих соединений - изомеров. В случае координационных соединений указанные различия могут быть связаны как со спецификой расположения лигандов во внутренней координационной сфере, так и с распреде-

лением лигандов между внутренней и внешними сферами. Изомерия прямо связана с наличием или отсутствием в соединении тех или иных элементов симметрии: поворотных осей, зеркально-поворотных осей, центра и плоскостей симметрии.

Стереохимическая конфигурация характеризует относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. Смысл этого термина зависит от конкретного пространственного расположения атомов в структуре комплекса.

Существуют изомеры двух типов:

1. Соединения, в которых состав внутренней сферы и строение координированных лигандов идентичны (геометрические, оптические, конформационные, координационного положения);
2. Соединения, для которых возможны различия в составе внутренней сферы и строении лигандов (ионизационные, гидратные, координационные, лигандные).

Пространственная (геометрическая) изомерия.

Этот вид изомерии вызван неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга (рис. 29). Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров.

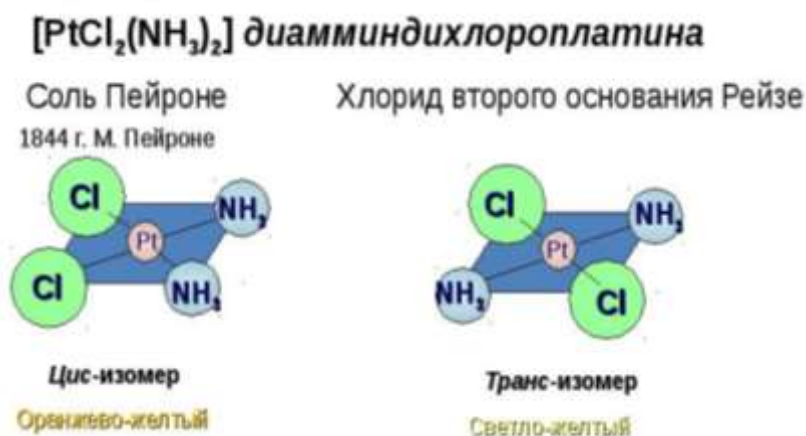


Рис. 29. Пример пространственной изомерии комплексного соединения

Оптическая изомерия.

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая (рис. 30). Поэтому оптическую изомерию называют

иногда ещё зеркальной изомерией. Оптическая изомерия характеризуется способностью вращать плоскость поляризации плоско-поляризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве.

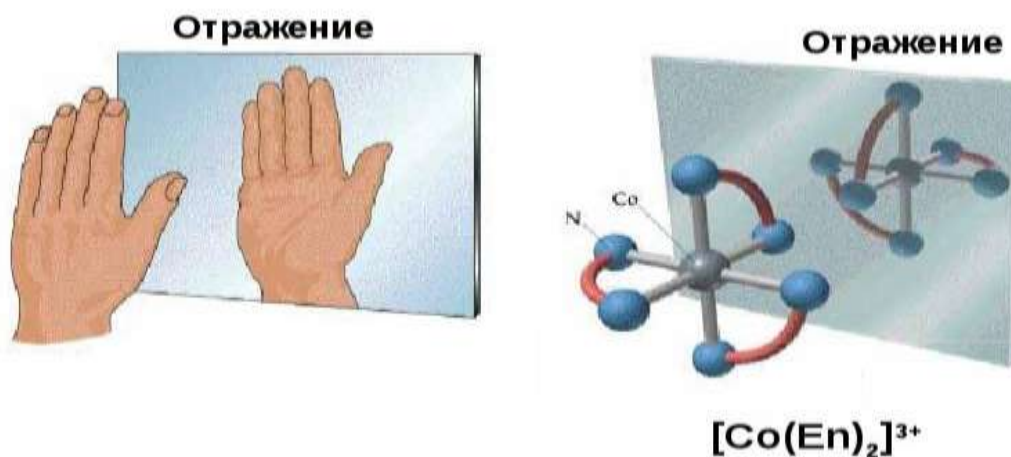


Рис. 30. Пример оптической изомерии комплексного соединения

Структурная изомерия.

1. Гидратная (сольватная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (фиолетовый), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (светло-зелёный), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (темно-зелёный).
2. Ионизационная изомерия определяется различным распределением заряженных лигандов между внутренней и внешней сферами комплекса и характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементарным составом давать в растворе разные ионы. Примеры соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (красно-фиолетовый), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (красный).
3. Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.
4. Хелаты, хелатные соединения, внутрикомплексные или циклические комплексные соединения – клешневидные комплексные соединения, образуются при взаимодействии ионов металлов с полидентатными (то есть имеющими несколько донорных центров) лигандами (рис. 31). Хелаты содержат центральный ион (частицу) - комплексообразователь и координированные вокруг него лиганды. Внутренняя сфера хелата состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь.

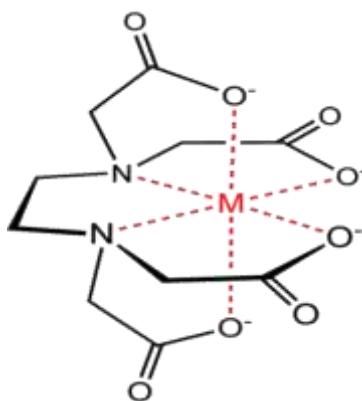


Рис. 31. Структура комплексного иона, образованного катионом металла и анионом ЭДТА

При образовании хелатных комплексов часто наблюдается хелатный эффект – большая их стабильность по сравнению с аналогичными комплексами нехелатирующих лигандов. Он достигается за счет большего экранирования центрального атома от замещающих воздействий и энтропийного эффекта. Например, константа диссоциации аммиачного комплекса кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ почти в 1500 раз меньше, чем комплекса с этилендиамином $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$. Причина этого заключается в том, что при взаимодействии гидратированного иона кадмия(II) с этилендиамином две молекулы лиганда вытесняют четыре молекулы воды. При этом число свободных частиц в системе значительно возрастает, и энтропия системы возрастает (а внутренняя упорядоченность комплекса соответственно растёт). То есть причина хелатного эффекта – увеличение энтропии системы при замещении монодентатных лигандов полидентатными и, как следствие, снижение энергии Гиббса.

Хелаты используют в химии для разделения, концентрирования и аналитического определения различных элементов. В медицине и сельском хозяйстве – для введения в пищу микроэлементов (Fe, Cu, Mn и т. д.), благодаря высокой усвояемости хелатных комплексов по сравнению со свободными ионами металлов.

10.5. Образование химических связей в комплексных соединениях

Способность к комплексообразованию – это общее свойство химических элементов периодической системы, эта способность уменьшается в следующем порядке: $f > d > p > s$. Для объяснения образования и свойств комплексных соединений в настоящее время применяют ряд теорий:

1. Метод валентных связей (МВС).
2. Теория кристаллического поля.
3. Метод молекулярных орбиталей.

Согласно МВС при образовании комплексов между комплексообразователем и лигандами возникает ковалентная связь по донорно-

акцепторному механизму. Комплексообразователи имеют вакантные орбитали, т.е. играют роль акцепторов. Как правило, в образовании связей участвуют различные вакантные орбитали комплексообразователя, поэтому происходит их гибридизация. Лиганды имеют неподеленные пары электронов и играют роль доноров в донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи.

Для примера рассмотрим образование комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Электронные формулы валентных электронов: атома Zn – $3d^{10}4s^2$; комплексообразователя иона цинка $Zn^{2+} - 3d^{10}4s^0$. У иона цинка на внешнем электронном уровне имеются четыре близкие по энергии вакантные атомные орбитали (одна 4s и три 4p), которые будут подвергаться sp^3 -гибридизации; ион Zn^{2+} , как комплексообразователь, имеет координационное число 4.

При взаимодействии иона цинка с молекулами аммиака, атомы азота которого имеют неподеленные пары электронов ($:NH_3$), образуется комплекс (рис. 32). Пространственная структура комплекса определяется типом гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя (в данном случае тетраэдр). Координационное число зависит от числа вакантных орбиталей комплексообразователя.

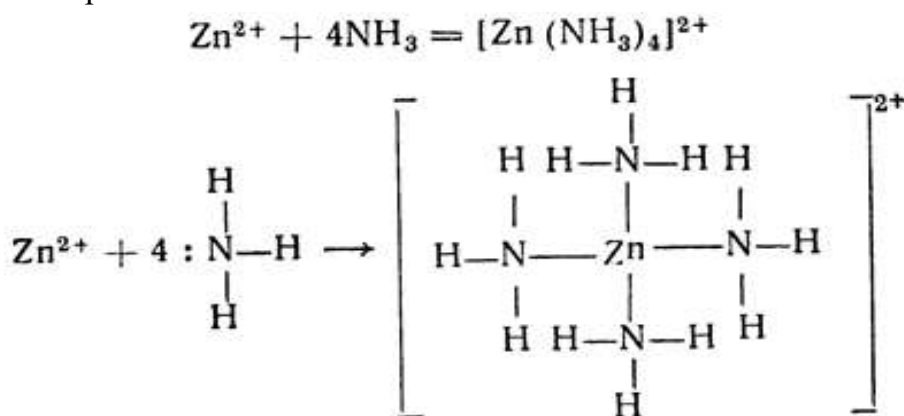


Рис. 32. Реакция взаимодействия иона цинка с молекулами аммиака

При образовании донорно-акцепторных связей в комплексах могут использоваться не только s- и p- орбитали, но и d- орбитали. В этих случаях происходит гибридизация с участием d-орбиталей. В табл. 9 приведены некоторые виды гибридизации и соответствующие им пространственные структуры.

Таблица 9

Виды гибридизации и соответствующие им пространственные структуры

Гибридизация	Структура комплекса	Комплексообразователь
sp	Линейная	Ag^+, Cu^+
sp^3	Тетраэдрическая	$Al^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ti^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$
sp^2d	Плоская квадратная	$Pt^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+}$
sp^3d^2	Октаэдрическая	$Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Pd^{4+}, Pt^{4+}$

Таким образом, МВС позволяет предсказать состав и структуру комплекса. Однако, этот метод не может объяснить такие свойства комплексов, как прочность, цвет и магнитные свойства. Эти свойства комплексных соединений описывает теория кристаллического поля.

10.6. Диссоциация комплексных соединений в растворах

Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения сильно различаются по устойчивости. Частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами (ионная связь) и легко отщепляются в водном растворе подобно ионам сильных электролитов.

Диссоциация (распад) комплексного соединения на ионы внешней сферы и комплексный ион (комплекс) называется *первичной*. Она протекает почти нацело, до конца, по типу диссоциации сильных электролитов. Например, процесс первичной диссоциации при растворении тетрафторобериллата калия может быть записан по схеме:



Лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, связаны с комплексообразователем прочными ковалентными связями, образованными по донорно-акцепторному механизму, и диссоциация комплексных ионов в растворе осуществляется, как правило, в незначительной степени по типу диссоциации слабых электролитов, т.е. обратимо до установления состояния равновесия. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации. Например, ион тетрафторобериллат диссоциирует лишь частично, что выражается уравнением:



Диссоциация комплекса как обратимый процесс характеризуется константой равновесия, называемой константой нестойкости комплекса K_n .

$$\text{Для рассматриваемого примера: } K_n = \frac{[Be^{2+}][F^-]^4}{[BeF_4]^{2-}}.$$

Значения K_n различных комплексов колеблются в широких пределах и могут служить мерой их устойчивости. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Как и любая константа равновесия, константа нестойкости зависит только от природы комплексного иона, комплексообразователя и лигандов, растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации (активности) веществ в растворе. Чем больше заряды комплексообразователя и лигандов и чем меньше их радиусы, тем выше устойчивость комплексов. Прочность комплексных ионов, образо-

ванных металлами побочных подгрупп, выше прочности ионов, образованных металлами главных подгрупп.

K_n – табличная (справочная) величина. Константы нестойкости, в выражения которых входят концентрации ионов и молекул, называются концентриционными. Более строгими и не зависящими от состава и ионной силы раствора являются K_n , содержащие вместо концентрации активности ионов и молекул.

Значения K_n различных комплексов колеблются в широких пределах и могут служить мерой их устойчивости. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

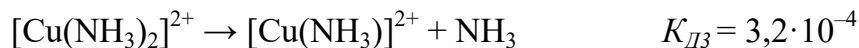
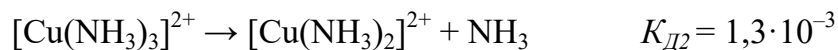
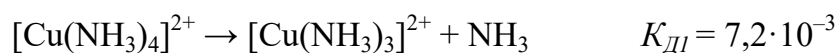
Так, среди одготипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости:

Комплекс	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
K_n	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-21}$

наиболее устойчив комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчив $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Чем больше заряды комплексообразователя и лигандов и чем меньше их радиусы, тем выше устойчивость комплексов. Прочность комплексных ионов, образованных металлами побочных подгрупп, выше прочности ионов, образованных металлами главных подгрупп.

Процесс распада комплексных ионов в растворе протекает многоступенчато, с последовательным отщеплением лигандов. Например, диссоциация иона аммиаката меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ происходит по четырем ступеням, соответствующим отрыву одной, двух, трех и четырех молекул аммиака:



Для сравнительной оценки прочности различных комплексных ионов пользуются не константой диссоциации отдельных ступеней, а общей константой нестойкости всего комплекса, которую определяют перемножением соответствующих констант ступенчатой диссоциации. Например, константа нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет равна:

$$K_n = K_{д1} \cdot K_{д2} \cdot K_{д3} \cdot K_{д4} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

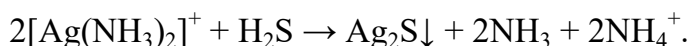
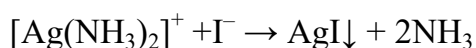
Для характеристики прочности (устойчивости) комплексов применяют также величину, обратную константе нестойкости, ее называют константой устойчивости ($K_{уст}$) или константой образования комплекса:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_n}$$

Равновесие диссоциации комплексного иона может смещаться избытком лигандов в сторону его образования, а уменьшение концентрации одного из продуктов диссоциации, наоборот, может привести к полному разрушению комплекса.

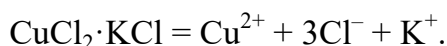
С помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы или комплексные ионы. Хотя все зависит от произведения растворимости (ПР) соли, образование которой протекало бы при добавлении соответствующих растворов в качественных реакциях. В этом можно убедиться на основании следующих реакций. Если на раствор, содержащий комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, подействовать раствором какого-нибудь хлорида, то осадка не образуется, хотя из растворов обычных солей серебра при добавлении хлоридов выделяется осадок хлорида серебра. Очевидно, концентрация ионов серебра в растворе слишком мала, чтобы при введении в него даже избытка хлорид-ионов можно было бы достигнуть величины произведения растворимости хлорида серебра ($ПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Однако после прибавления к раствору комплекса йодида калия выпадает осадок йодида серебра. Это доказывает, что ионы серебра все же имеются в растворе. Как ни мала их концентрация, но она оказывается достаточной для образования осадка, т.к. $ПР_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$, т.е. значительно меньше, чем у хлорида серебра. Точно так же при действии раствора H_2S получается осадок сульфида серебра Ag_2S , произведение растворимости которого равно 10^{-51} .

Ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций имеют вид:



Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют *двойными солями*. Обозначают их иначе, а именно – как соединения молекул. Например: $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$; $CuCl_2 \cdot KCl$; $KCl \cdot MgCl_2$; $2NaCl \cdot CoCl_2$. Двойные соли можно рассматривать как соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся одинаковые анионы, но разные катионы; химические связи в этих соединениях носят преимущественно ионный характер и поэтому в водных растворах они диссоциируют практически пол-

ностью на отдельные ионы. Если, например, растворить в воде хлорид калия и меди (II), то происходит диссоциация по типу сильного электролита:



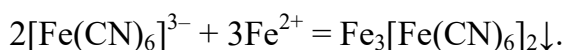
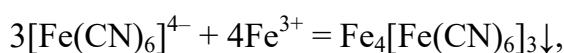
Все образовавшиеся в растворе двойной соли ионы можно обнаружить с помощью соответствующих качественных реакций.

10.7. Реакции в растворах комплексных соединений

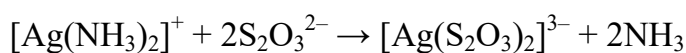
Смещение равновесия в обменных реакциях в растворах электролитов с участием комплексных ионов определяется теми же правилами, что и в растворах простых (некомплексных) электролитов, а именно: равновесие смещается в направлении возможно более полного связывания ионов (комплексообразователя, лигандов, ионов внешней сферы), приводящего к образованию нерастворимых, малорастворимых веществ или слабых электролитов.

В связи с этим в растворах комплексных соединений возможны реакции: обмена ионов внешней сферы, при котором состав комплексного иона остается постоянным; внутрисферного обмена.

Первый тип реакции реализуется в тех случаях, когда это приводит к образованию нерастворимых и малорастворимых соединений. Примером может быть взаимодействие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно с катионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , которое дает осадок берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:

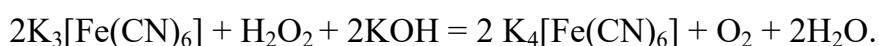


Реакции второго типа возможны в тех случаях, когда это приводит к образованию более устойчивого комплекса, т.е. с меньшим значением K_n , например:



При близких значениях K_n возможность такого процесса определяется избытком конкурирующего лиганда.

Для комплексных соединений возможны и окислительно-восстановительные реакции, проходящие без изменения атомного состава комплексного иона, но с изменением его заряда, например:



10.8. Применение комплексных соединений

Комплексные соединения имеют важное значение для живых организмов, так гемоглобин крови образует комплекс с кислородом для доставки его к клеткам, хлорофилл находящийся в растениях является комплексом.

Комплексные соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Химические методы извлечения металлов из руд связаны с образованием комплексных соединений. Например, для отделения золота от породы руду обрабатывают раствором цианида натрия в присутствии кислорода. Метод извлечения золота из руд с помощью растворов цианидов предложен в 1843 г. русским инженером П. Багратионом. Для получения чистых железа, никеля, кобальта используют термическое разложение карбониллов металлов. Эти соединения – летучие жидкости, легко разлагающиеся с выделением соответствующих металлов.

Широкое применение комплексные соединения получили в аналитической химии в качестве индикаторов.

Многие координационные соединения обладают каталитической активностью, поэтому их широко используют в неорганическом и органическом синтезах. Таким образом, с использованием комплексных соединений связана возможность получения многообразных химических продуктов: лаков, красок, металлов, фотоматериалов, катализаторов, надёжных средств для переработки и консервирования пищи и т. д.

Комплексные соединения цианидов имеют важное значение в гальванопластике, так как из обычной соли бывает невозможно получить настолько прочное покрытие как при использовании комплексов.

Вопросы для самоконтроля

1. В какой роли выступает комплексообразователь и лиганд при образовании координационной связи?
2. Что показывает и какие значения может принимать координационное число в комплексных соединениях?
3. Что такое дентатность лиганда?
4. Определите соответствие между геометрической формой комплексов и типом гибридизации:

Геометрическая форма комплекса	Тип гибридизации
Тетраэдрическая	Sp
Линейная	sp ³ d ²
Плоская квадратная	sp ² d
Октаэдрическая	sp ³

5. Назовите комплексные соединения и определите, к какому типу относятся: Na[Al(H₂O)₂(OH)₄], [Co(NH₃)₃(NO₂)₂], Na₃[Fe(C₂O₄)₃], [Co(NH₃)₆]Cl₃.

11. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Неметаллы – химические элементы с типично неметаллическими свойствами, которые занимают правый верхний угол Периодической системы.

Химических элементов-неметаллов всего 16 из всех известных элементов. Они широко распространены в природе и их значение огромно. Шесть неметаллов – С, Н, О, N, P, S являются биогенными элементами. В молекулярной форме в виде простых веществ в природе встречаются азот, кислород и сера. Чаще неметаллы находятся в химически связанном виде: это вода, минералы, горные породы, различные силикаты, фосфаты, бораты. По распространённости в земной коре неметаллы существенно различаются. Наиболее распространёнными являются кислород, кремний, водород; наиболее редкими – мышьяк, селен, иод.

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																			
	A I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	B											
1	H 1.00794 Водород							(H)	He 4.002602 Гелий											
2	Li 6.941 Литий	Be 9.0122 Бериллий	B 10.811 Бор	C 12.011 Углерод	N 14.007 Азот	O 15.999 Кислород	F 18.998 Фтор	Ne 20.179 Неон											Ar 39.948 Аргон	
3	Na 22.989 Натрий	Mg 24.305 Магний	Al 26.981 Алюминий	Si 28.086 Кремний	P 30.974 Фосфор	S 32.06 Сера	Cl 35.453 Хлор	Ar 39.948 Аргон												
4	K 39.098 Калий	Ca 40.078 Кальций		Sc 44.956 Скандий	Ti 47.88 Титан	V 50.942 Ванадий	Cr 51.996 Хром	Mn 54.938 Марганец	Fe 55.847 Железо										Co 58.933 Кобальт	Ni 58.71 Никель
5	Rb 85.468 Рубидий	Sr 87.62 Стронций		Y 88.906 Иттрий	Zr 91.224 Цирконий	Nb 92.906 Ниобий	Mo 95.94 Молибден	Tc 98.906 Технеций	Ru 101.07 Рутений										Rh 102.905 Родий	Pd 106.42 Палладий
6	Cs 132.905 Цезий	Ba 137.33 Барий		La 138.905 Лантан	Hf 178.49 Гафний	Ta 180.948 Тантал	W 183.85 Вольфрам	Re 186.207 Рений	Os 190.2 Осмий										Ir 192.22 Иридий	Pt 195.08 Платина
7	Au 196.967 Золото	Hg 200.59 Ртуть		Tl 204.38 Таллий	Pb 207.19 Свинец	Bi 208.98 Висмут	Po 209 Полоний	At 208.98 Астат	Rn [222] Радон											

11.1. Структура, свойства и соединения неметаллов

Характерной особенностью неметаллов является большее (по сравнению с металлами) число электронов на внешнем энергетическом уровне их атомов. Это определяет их большую способность к присоединению дополнительных электронов и проявлению более высокой окислительной активности, чем у металлов. Особенно сильные окислительные свойства, т. е. способность присоединять электроны, проявляют неметаллы, находящиеся во 2 и 3 периодах VI-VII групп. Если сравнить расположение электронов по орбитальным в атомах фтора, хлора и других галогенов, то можно судить и об их отличительных свойствах. У атома фтора свободных орбиталей нет, поэтому атомы фтора могут проявить только валентность I и степень окисле-

ния -1. Фтор является самым сильным окислителем. В атомах других галогенов, например, в атоме хлора, на том же энергетическом уровне имеются свободные d-орбитали. Благодаря этому распаривание электронов может произойти тремя разными путями. В первом случае хлор может проявить степень окисления +3 и образовать хлористую кислоту HClO_2 , которой соответствуют соли – хлориты, например, хлорит калия KClO_2 . Во втором случае хлор может образовать соединения, в которых степень окисления хлора +5. К таким соединениям относятся хлорноватая кислота HClO_3 и ее соли – хлораты, например, хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль). В третьем случае хлор проявляет степень окисления +7, например, в хлорной кислоте HClO_4 и в ее солях перхлоратах (перхлорат калия KClO_4).

В свободном виде могут быть газообразные неметаллические простые вещества – фтор, хлор, кислород, азот, водород, инертные газы, твёрдые – иод, астат, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор, при комнатной температуре в жидком состоянии существует бром.

У некоторых неметаллов наблюдается проявление *аллотропии*. Так, для газообразного кислорода характерны две аллотропные модификации – кислород (O_2) и озон (O_3), у твёрдого углерода множество форм – алмаз, астралены, графен, графан, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены, стеклоуглерод, диуглерод, углеродные наноструктуры (нанопена, наноконусы, нанотрубки, нановолокна) и аморфный углерод уже открыты, а ещё возможны и другие модификации, например, чаоит и металлический углерод.

Самые типичные неметаллы имеют молекулярное строение, а менее типичные – немоллекулярное. Этим и объясняется отличие их свойств.

11.2. Состав и свойства простых веществ-неметаллов

Неметаллы образуют как одноатомные, так и двухатомные молекулы. К одноатомным неметаллам относятся инертные газы, практически не реагирующие даже с самыми активными веществами. Инертные газы расположены в VIII группе периодической системы.

Некоторые неметаллы образуют двухатомные молекулы. Это H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 (элементы VII группы периодической системы), а также кислород O_2 и азот N_2 . Из трехатомных молекул состоит газ озон (O_3). Для веществ неметаллов, находящихся в твердом состоянии, составить химическую формулу довольно сложно. Атомы углерода в графите соединены друг с другом различным образом. Выделить отдельную молекулу в этих структурах затруднительно. При написании химических формул таких веществ, как и в случае с металлами, вводится допущение, что такие вещества состоят только из атомов. Химические формулы, при этом, записываются

без индексов: C, Si, S и т. д. Такие простые вещества, как озон и кислород, имеющие одинаковый качественный состав (оба состоят из одного и того же элемента – кислорода), но различающиеся по числу атомов в молекуле, имеют различные свойства. Так, кислород запаха не имеет, в то время как озон обладает резким запахом, который ощущается во время грозы. Свойства твердых неметаллов, графита и алмаза, имеющих также одинаковый качественный состав, но разное строение, резко отличаются (графит хрупкий, алмаз твердый). Таким образом, свойства вещества определяются не только его качественным составом, но и тем, сколько атомов содержится в молекуле вещества и как они связаны между собой.

Неметаллы не имеют физических свойств, присущих металлам. Твердые неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, они обычно хрупки, плохо проводят электрический ток и тепло (за исключением графита).

Кристаллический бор (как и кристаллический кремний) обладает очень высокой температурой плавления (2075°C) и большой твердостью. Электрическая проводимость бора с повышением температуры сильно увеличивается, что дает возможность широко применять его в полупроводниковой технике. Добавка бора к стали и к сплавам алюминия, меди, никеля и др. улучшает их механические свойства. Бориды (соединения бора с некоторыми металлами, например с титаном: TiB , TiB_2) необходимы при изготовлении деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин.

Углерод, кремний, бор имеют сходное строение и обладают некоторыми общими свойствами. Как простые вещества они встречаются в двух видоизменениях – в кристаллическом и аморфном. Кристаллические видоизменения этих элементов очень твердые, с высокими температурами плавления. Кристаллический кремний обладает полупроводниковыми свойствами. Все эти элементы образуют соединения с металлами – карбиды, силициды и бориды (CaC_2 , Al_4C_3 , Fe_3C , Mg_2Si , TiB , TiB_2). Некоторые из них обладают большей твердостью, например Fe_3C , TiB . Карбид кальция используется для получения ацетилена.

11.3. Химические свойства неметаллов

В отличие от преимущественно ионной природы строения соединений типичных металлов, простые неметаллические вещества, а также соединения неметаллов имеют ковалентную природу строения.

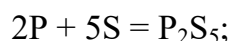
В соответствии с численными значениями относительных электроотрицательностей окислительные способности неметаллов увеличивается в следующем порядке: Si, B, N, P, C, S, I, N, Cl, O, F.

Неметаллы как окислители

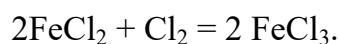
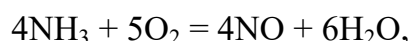
Окислительные свойства неметаллов проявляются при их взаимодействии:



с неметаллами, которые имеют более низкую электроотрицательность:

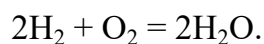
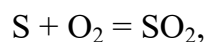


с некоторыми сложными веществами:



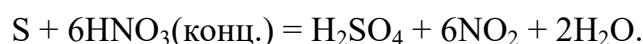
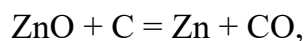
Неметаллы как восстановители

1. Все неметаллы (кроме фтора) проявляют восстановительные свойства при взаимодействии с кислородом:

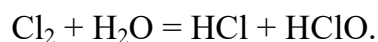


Кислород в соединении с фтором может проявлять и положительную степень окисления, т. е. являться восстановителем. Все остальные неметаллы проявляют восстановительные свойства. Так, например, хлор непосредственно с кислородом не соединяется, но косвенным путем можно получить его оксиды (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_2), в которых хлор проявляет положительную степень окисления. Азот при высокой температуре непосредственно соединяется с кислородом и проявляет восстановительные свойства. Еще легче с кислородом реагирует сера.

2. Многие неметаллы проявляют восстановительные свойства при взаимодействии со сложными веществами:



3. Существуют и такие реакции, в которых один и тот же неметалл является одновременно и окислителем и восстановителем:



4. Фтор – самый типичный неметалл, которому нехарактерны восстановительные свойства, т. е. способность отдавать электроны в химических реакциях.

11.4. Виды соединений неметаллов

Неметаллы могут образовывать соединения с разными внутримолекулярными связями. С металлами водород образует (за некоторым исключением) нелетучие соединения, которые являются твердыми веществами немолекулярного строения. Поэтому их температуры плавления сравнительно высоки. С неметаллами водород образует летучие соединения молекулярного строения (например, фтороводород HF, сероводород H₂S, аммиак NH₃, метан CH₄). В обычных условиях это газы или летучие жидкости. При растворении в воде водородные соединения галогенов, серы, селена и теллура образуют кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения: HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se, H₂Te. При растворении в воде аммиака образуются аммиачная вода NH₄OH (гидроксид аммония). Ее также обозначают формулой NH₃·H₂O и называют гидратом аммиака.

С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды. В одних оксидах они проявляют максимальную степень окисления, равную номеру группы (например, SO₃, N₂O₅), а других – более низкую (например, SO₂, N₂O₃). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, причем из двух кислородных кислот одного неметалла сильнее та, в которой он проявляет более высокую степень окисления. Например, азотная кислота HNO₃ сильнее азотистой HNO₂, а серная кислота H₂SO₄ сильнее сернистой H₂SO₃.

Характеристики кислородных соединений неметаллов

1. Свойства высших оксидов (т. е. оксидов, в состав которых входит элемент данной группы с высшей степенью окисления) в периодах слева направо постепенно изменяются от основных к кислотным.

2. В группах сверху вниз кислотные свойства высших оксидов постепенно ослабевают. Об этом можно судить по свойствам кислот, соответствующих этим оксидам.

3. Возрастание кислотных свойств высших оксидов соответствующих элементов в периодах слева направо объясняется постепенным возрастанием положительного заряда ионов этих элементов.

4. В главных подгруппах периодической системы химических элементов в направлении сверху вниз кислотные свойства высших оксидов неметаллов уменьшаются.

11.5. Галогены

К галогенам (означает «рождающие соли») относятся элементы VIII группы периодической системы, атомы этих элементов содержат на внешнем энергетическом уровне семь электронов и до его завершения им недостает только одного электрона, поэтому галогены проявляют сильные окис-

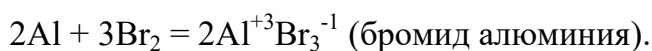
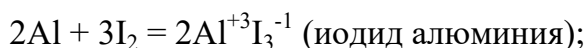
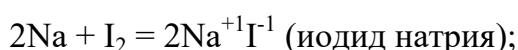
лительные свойства. В подгруппе с увеличением порядкового номера эти свойства уменьшаются в связи с увеличением радиуса атомов от фтора к астату и, соответственно, возрастают их восстановительные свойства. Аналогично уменьшается и значение относительной электроотрицательности галогенов. Как наиболее электроотрицательный элемент, фтор в соединениях с другими элементами проявляет постоянную степень окисления -1. Остальные галогены могут проявлять как эту степень окисления в соединениях с металлами, водородом и менее электроотрицательными элементами, так и положительные нечетные степени окисления от +1 до +7 в соединениях с более электроотрицательными элементами: кислородом, фтором.

В двухатомных молекулах галогенов атомы связаны ковалентной неполярной связью и имеют молекулярную кристаллическую решетку.

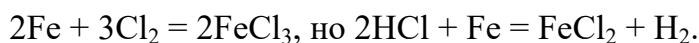
При обычных условиях F_2 – ярко-желтый, с оранжевым оттенком газ, Cl_2 – желто-зеленый ядовитый газ с характерным удушливым запахом, Br_2 – легколетучая бурая жидкость (пары брома сильно ядовиты, ожоги бромом очень болезненны и долго не заживают), а I_2 – твердое кристаллическое вещество, способное к возгонке. В ряду F_2, Cl_2, Br_2, I_2 – плотность простых веществ растет, а интенсивность окраски увеличивается. Следовательно, в изменении свойств атомов и простых веществ галогенов проявляется одинаковая закономерность: с увеличением порядкового номера неметаллические свойства ослабевают, а металлические – усиливаются.

11.5.1. Химические свойства галогенов

1. Взаимодействие галогенов с металлами с образованием галогенидов:



При реакциях металлов побочных подгрупп (переходных металлов) с галогенами образуются галогениды с большой степенью окисления металла, например:



2. Взаимодействие галогенов с водородом с образованием галогеноводородов (тип связи – ковалентная полярная, тип решетки – молекулярная).

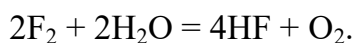
Сравнение скорости химических реакций разных галогенов с водородом позволяет повторить зависимость ее от природы реагирующих ве-

ществ. Так, фтор имеет настолько большую скорость реакции, что взаимодействует с водородом с взрывом даже в темноте. Реакция хлора с водородом при обычных условиях идет медленно и лишь при поджигании или освещении скорость ее растет во много раз (происходит взрыв). Еще медленнее взаимодействуют с водородом бром и йод, причем последняя реакция приобретает уже эндотермический характер:

Только фтор взаимодействует с водородом необратимо, остальные галогены в зависимости от условий могут давать и обратимую реакцию.

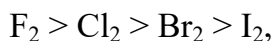
Водные растворы галогеноводородов являются кислотами: HF – фтороводородная (плавиковая), HCl – хлороводородная (соляная), HBr – бромоводородная, HI – иодоводородная.

3. Галогены взаимодействуют с водой:

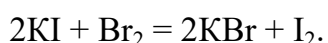
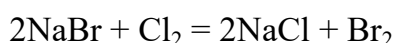


Вода во фторе горит, кислород является не причиной, а следствием горения, выступая в непривычной для него роли восстановителя.

4. Для характеристики способности одних галогенов (не атомов галогенов, а простых веществ) к вытеснению других из растворов их соединений можно использовать «ряд активности» галогенов, который записывается так:



т. е. окислительные свойства уменьшаются. Хлор вытесняет бром и йод (но не фтор), а бром в состоянии вытеснить только йод из растворов соответствующих солей:



11.5.2. Биологическое значение и применение галогенов

Фтор играет очень важную роль в жизни растений, животных и человека. Без фтора невозможно развитие костного скелета и особенно зубов. Содержание фтора в костях составляет 80-100 мг на 100 г сухого вещества. В эмали фтор присутствует в виде соединения $Ca_4F_2(PO_4)_2$ и придает ей твердость и белизну. При недостатке фтора в организме человека происходит поражение зубной ткани (кариес), а избыток его способствует заболеванию зубов флюорозом. Суточная потребность человека во фторе – 2-3 мг.

Хлор более важен для жизнедеятельности животных и человека, чем для растений. Он входит в состав почек, легких, селезенки, крови, слюны,

хрящей, волос. Хлорид натрия является составной частью плазмы крови и спинномозговой жидкости и участвует в регуляции водного обмена в организме. Свободная соляная кислота входит в состав желудочного сока всех млекопитающих и активно участвует в пищеварении. У здорового человека содержится в желудке 0,2-0,3% соляной кислоты. Недостаток хлора в организме приводит к тахикардии, снижению артериального давления, судорогам. Достаточное количество хлора содержится в таких овощах как сельдерей, редис, огурцы, капуста белокочанная, укроп, перец, лук, артишок.

Бром также входит в число необходимых микроэлементов и больше всего его содержится в гипофизе, крови, щитовидной железе, надпочечниках. Бромиды в небольших дозах положительно действуют на центральную нервную систему как усилители процессов торможения в коре головного мозга. В природе бромиды накапливаются в таких растениях, как рожь, пшеница, ячмень, картофель, морковь, черешня, яблоки. Много брома содержится в голландском сыре.

Иод в организме человека начинает накапливаться еще в утробе матери. В гормоне щитовидной железы человека – тироксине – содержится 60% связанного иода. Этот гормон с током крови поступает в печень, почки, молочные железы, желудочно-кишечный тракт. Недостаток иода в организме человека вызывает такие заболевания, как эндемический зоб и кретинизм, при котором замедляется рост и развивается умственная отсталость. В сочетании с другими элементами иод способствует росту и упитанности животных, улучшает их здоровье и плодовитость. Основными поставщиками иода для человека служат злаки, баклажаны, фасоль, капуста белокочанная и цветная, картофель, лук, морковь, огурцы, тыква, салат, морская капуста, кальмары.

11.6. Халькогены

В главной подгруппе шестой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева находятся элементы: кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Эти элементы имеют общее название халькогены, что означает «образующие руды».

В подгруппе халькогенов сверху вниз с увеличением заряда атома закономерно изменяются свойства элементов: уменьшается их неметаллический характер, и усиливаются металлические свойства. Так кислород – типичный неметалл, а полоний – металл (радиоактивен). Сравнительная характеристика халькогенов приведена в табл. 10.

Таблица 10

Сравнительная характеристика халькогенов

Кислород	Сера	Селен	Теллур	Полоний
Электронное строение				
$1s^2 2s^2 2p^4$	$\dots 3s^2 3p^4$	$\dots 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$\dots 4d^{10} 5s^2 5p^4$	$\dots 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Степень окисления в соединениях				
-1, -2, 0, +2 (F ₂ O)	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
Нахождение в природе				
В свободном состоянии – в атмосфере (O ₂ – кислород, O ₃ – озон), в связанном – в составе H ₂ O, SiO ₂ , в сложных соединениях	Самородная сера; сульфиды: свинцовый блеск PbS, медный блеск Cu ₂ S, пирит FeS ₂ , сероводород H ₂ S; сульфаты: гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O, горькая соль MgSO ₄ ·7H ₂ O, белки	Редкий элемент, содержится в малом количестве в самородной сере, сульфидных рудах	Редкий элемент, содержится в малом количестве в самородной сере, сульфидных рудах	Редкий радиоактивный элемент
Физические свойства				
O ₂ – бесцветный газ без вкуса и запаха, умеренно растворим в воде, парамагнитен. O ₃ – газ синего цвета, диамагнитен, сильный окислитель	Ромбическая сера – желтые хрупкие кристаллы без запаха, не растворима в воде, ρ=2 г/см ³ ; пластическая сера – коричнево-желтая, резиноподобная	Кристаллическое вещество с металлическим блеском, ρ=4,8 г/см ³ , темно-серого цвета полупроводник	ρ=6,3 г/см ³ , серебристо-белый, хрупкий с металлическим блеском полупроводник	ρ=9,3 г/см ³ , мягкий, серебристо-белый радиоактивный металл
Химические свойства				
По активности уступает только фтору, реагирует со всеми простыми веществами, (исключение: галогены, Pt, Au, инертные газы) и со многими сложными веществами	Окислительные и восстановительные свойства	Свойства типичного неметалла: Se + O ₂ → SeO ₂ Se + Cl ₂ → SeCl ₂ Se + H ₂ → H ₂ Se	Слабо выраженные металлические свойства	Проявляет свойства металла

Продолжение таблицы 10

Кислород	Сера	Селен	Теллур	Полоний
Получение				
Фракционная перегонка жидкого воздуха; в лаборатории – при термическом разложении CrO_3 , KNO_3 , RClO_3 , BaO_2	В промышленности: из самородных руд; в лаборатории: окислением сероводорода, сульфидов	Из отходов цветной металлургии и сернокислой промышленности, особо чистые – дистилляцией в вакууме и зонной плавкой	Основной источник — шламы электролитического рафинирования меди и свинца	Искусственно облучением висмута в ядерных реакторах
Применение				
Для получения серной и азотной кислот; для выплавки чугуна и стали; для резки и сварки металла; как окислитель ракетного топлива; в органическом синтезе.	Для получения серной кислоты; в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями; производство спичек; вулканизация каучука; в производстве черного пороха.	Производство фотоэлементов и выпрямителей электрического тока	В полупроводниковой технике	В сплавах с Ве и В применяется для изготовления нейтронных источников, в сплавах со Рb, Y для производства источников тепла, для ионизации газов

11.6.1. Биологическая роль халькогенов

Сера играет важную роль в жизни растений, животных и человека. В животных организмах сера входит в состав почти всех белков, в серосодержащие аминокислоты – цистеин и метионин, а также в состав витамина В₁ и гормона инсулина. При недостатке серы у овец замедляется рост шерсти, а у птиц отмечена плохая оперяемость. Из растений больше всего потребляют серу капуста, салат, шпинат. Богаты серой также стручки гороха и фасоли, брюква, редис, репа, лук, хрен, тыква, огурцы; бедны серой арбуз и красная свекла.

По химическим свойствам селен и теллур очень похожи на серу, но по физиологическим являются ее антагонистами. Для нормального функционирования организма необходимы очень малые количества селена. Селен положительно влияет на состояние сердечно-сосудистой системы, образование красных кровяных телец, повышает иммунные свойства организма. Повышенное количество селена вызывает у животных заболевание, проявляющееся в исхудании и сонливости. Недостаток селена в организме ведет к нарушению работы сердца, органов дыхания, повышается температура тела и может даже наступить смерть. Существенное влияние селен оказывает на зрение животных. Например, у оленей, которые отличаются высокой остротой зрения, в сетчатке глаз селена содержится в 100 раз больше, чем в других частях тела. В растительном мире много селена содержат все бобовые растения. Особенно большое его количество накапливает растение астрагал.

Физиологическая роль теллура для растений, животных и человека изучена меньше, чем селена. Известно, что теллур менее токсичен по сравнению с селеном и соединения теллура в организме быстро восстанавливаются до элементарного теллура, который в свою очередь соединяется с органическими веществами.

11.6.2. Химические свойства соединений кислорода

Кислород вступает в соединения почти со всеми элементами периодической системы Менделеева. Реакция соединения любого вещества с кислородом называется окислением. Большинство таких реакций идет с выделением тепла. Если при реакции окисления одновременно с теплом выделяется свет, ее называют горением. Однако не всегда удастся заметить выделяющиеся тепло и свет, так как в некоторых случаях окисление идет чрезвычайно медленно. Заметить тепловыделение удастся тогда, когда реакция окисления происходит быстро. В результате любого окисления – быстрого

или медленного в большинстве случаев образуются окислы: соединения металлов, углерода, серы, фосфора и других элементов с кислородом.

В природе постоянно происходят процессы медленного окисления, сходные с горением. При гниении дерева, соломы, листьев и других органических веществ происходят процессы окисления углерода, входящего в состав этих веществ. Тепло при этом выделяется чрезвычайно медленно, и поэтому обычно оно остается незамеченным. Но иногда такого рода окислительные процессы сами по себе ускоряются и переходят в горение. Самовозгорание можно наблюдать в стоге мокрого сена.

Углерод в соединении с кислородом дает два оксида CO и CO_2 . При недостатке кислорода происходит неполное сгорание углерода с образованием оксида углерода (II) – CO , угарного газа. При полном сгорании образуется оксид углерода (IV) – CO_2 , или углекислый газ.

Фосфор, сгорая в условиях недостатка кислорода, образует фосфористый ангидрид (P_2O_3), а при избытке – фосфорный ангидрид (P_2O_5). Сера в различных условиях горения также может дать сернистый (SO_2) или серный (SO_3) ангидрид.

В чистом кислороде горение и другие реакции окисления идут быстрее и доходят до конца. Смесь кислорода с водородом – это гремучий газ (на один моль кислорода приходится два моля водорода). Если поджечь гремучий газ, произойдет сильный взрыв: при соединении кислорода с водородом получается вода и развивается высокая температура. Пары воды и окружающие газы сильно расширяются, создается большое давление, при котором может легко разорваться не только стеклянный цилиндр, но и более прочный сосуд. Поэтому работа с гремучей смесью требует особой осторожности.

Кислород вступает в соединение с некоторыми элементами, образуя перекисные соединения. Водород, как известно, одновалентен, кислород двухвалентен: 2 атома водорода могут соединиться с 1 атомом кислорода. При этом получается вода. Строение молекулы воды обычно изображают $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Если к молекуле воды присоединить еще 1 атом кислорода, то образуется перекись водорода, формула которой H_2O_2 . Второй атом кислорода как бы разрывает связь первого с одним из атомов водорода и становится между ними, образуя при этом соединение $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Такое же строение имеет перекись натрия, перекись бария. Характерным для перекисных соединений является наличие 2 атомов кислорода, связанных между собой одной химической связью. Поэтому 2 атома водорода, 2 атома натрия или 1 атом бария могут присоединить к себе не 1 атом кислорода с двумя валент-

ностями ($-O-$), а 2 атома, у которых в результате связи между собой также остается только две свободные валентности ($-O-O-$).

Перекись водорода можно получить действием разбавленной серной кислоты на перекись натрия (Na_2O_2) или перекись бария (BaO_2). Удобнее пользоваться перекисью бария, так как при действии на нее серной кислотой образуется нерастворимый осадок сернокислого бария, от которого перекись водорода легко отделить путем фильтрования ($BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$).

Перекись водорода, как и озон, соединение неустойчивое и разлагается на воду и атомарный кислород который в момент выделения обладает большой окислительной способностью. При низких температурах и в темноте разложение перекиси водорода идет медленно. А при нагревании и на свету оно происходит значительно быстрее. Песок, порошок двуокиси марганца, серебра или платины также ускоряют разложение перекиси водорода, а сами при этом остаются без изменения.

Перекись водорода является хорошим окислителем. Она обесцвечивает различные красители и поэтому применяется в технике для отбеливания шелка, меха и других изделий. Способность перекиси водорода убивать различные микробы позволяет применять ее как дезинфицирующее средство. Перекись водорода употребляется для промывания ран, полоскания горла и в зубоврачебной практике.

К соединениям с сильными окислительными свойствами относятся и соли кислородосодержащих кислот хлора. Бертолетова соль ($KClO_3$) при нагревании распадается на хлористый калий и кислород.

Еще легче, чем бертолетова соль, отдает свой кислород хлорная, или белильная, известь (смесь $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2O$). Белильной известью отбеливают хлопок, лен, бумагу и другие материалы. Хлорная известь употребляется и как средство против отравляющих веществ: отравляющие вещества, как и многие другие сложные соединения, разрушаются под действием сильных окислителей.

Окислительные свойства кислорода, его способность легко вступать в соединения с различными элементами и энергично поддерживать горение, развивая при этом высокую температуру, уже давно обратили на себя внимание ученых различных областей науки. Особенно этим заинтересовались химики и металлурги. Но использование кислорода было ограничено, так как не было простого и дешевого способа получения его из воздуха и воды. На помощь химикам и металлургам пришли физики. Они нашли очень удобный способ выделения кислорода из воздуха, а физико-химики научились получать его в огромных количествах из воды.

11.6.3. Круговорот кислорода в природе

В пределах биосферы происходит быстрый обмен кислорода среды с живыми организмами или их остатками после гибели. В составе земной атмосферы кислород занимает второе место после азота. Круговорот кислорода в биосфере весьма сложен, поскольку он вступает во множество химических соединений минерального и органического миров (рис. 33). Свободный кислород современной земной атмосферы является побочным продуктом процесса фотосинтеза зеленых растений и его общее количество отражает баланс между продуцированием кислорода и процессами окисления и гниения различных веществ. В истории биосферы Земли наступило такое время, когда количество свободного кислорода достигло определенного уровня и оказалось сбалансированным таким образом, что количество выделяемого кислорода стало равным количеству поглощаемого кислорода.

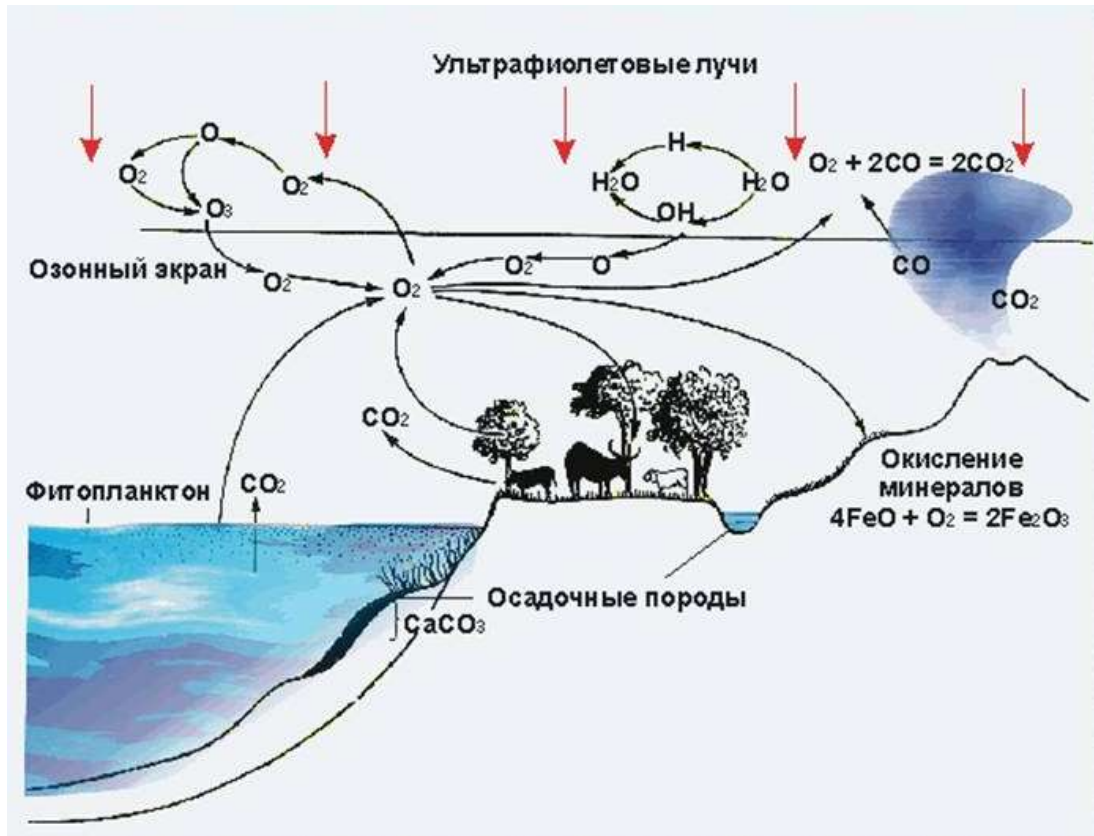


Рис. 33. Круговорот кислорода в природе

Кислород является вторым по содержанию в атмосфере после азота и составляет 20,95% ее объема. Гораздо большее его количество находится в связанном состоянии в молекулах воды, в солях, а также в оксидах и других твердых породах земной коры, однако к этому огромному фонду кислорода экосистема не имеет непосредственного доступа. Время переноса кислоро-

да в атмосфере составляет около 2500 лет, если пренебречь обменом кислорода между атмосферой и поверхностными водами.

Механизм круговорота кислорода достаточно прост. Полагают, что молекула кислорода (O_2), образующаяся при фотосинтезе, получает один свой атом от диоксида углерода, а другой - от воды; молекула кислорода, потребляемая при дыхании, отдает один свой атом диоксиду углерода, а другой - воде.

Таким образом, круговорот кислорода завязан на процессы фотосинтеза и дыхания.

Фотосинтез. $6CO_2 + 6H_2O$ (свет, хлорофилл) = $C_6H_{12}O_6 + 6O_2$.

Дыхание. $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + \text{энергия}$.

11.6.4. Биологическая роль кислорода

Основной (фактически единственной) функцией кислорода является его участие как окислителя в окислительно-восстановительных реакциях в организме. Благодаря наличию кислорода, организмы всех животных способны утилизировать (фактически «сжигать») различные вещества (углеводы, жиры, белки) с извлечением определенной энергии «сгорания» для собственных нужд. В покое организм взрослого человека потребляет 1,8-2,4 г кислорода в минуту. Основным источником кислорода для человека является атмосфера Земли, откуда за счет дыхания организм человека способен извлекать необходимое для жизни количество кислорода.

При дефиците в организме человека развивается так называемая гипоксия. Причины дефицита кислорода:

- отсутствие или резко сниженное содержание кислорода в атмосфере;
- сниженное парциальное давление кислорода во вдыхаемом воздухе (при подъеме на большие высоты – в горах, летательных аппаратах);
- прекращение или снижение поступления кислорода в легкие при асфиксии;
- нарушения транспорта кислорода (нарушения деятельности сердечно-сосудистой системы значительное снижение гемоглобина в крови при анемии, неспособность гемоглобина выполнять свои функции - связывать, транспортировать или отдавать тканям кислород, например, при отравлении угарным газом);
- неспособность тканей утилизировать кислород вследствие нарушения окислительно-восстановительных процессов в тканях (например, при отравлении цианидами).
- При острой гипоксии:

- потеря сознания;
- расстройство, необратимые нарушения и быстрая гибель центральной нервной системы (буквально за минуты)
- При хронической гипоксии:
- быстрая физическая и умственная утомляемость;
- нарушения центральной нервной системы;
- тахикардия и одышка в покое или при незначительной физической нагрузке

Избыток кислорода наблюдается крайне редко, как правило, в искусственных условиях (например, гипербарические камеры, неправильно подобранные смеси для дыхания при погружении по воду и т.д.). В этом случае длительное вдыхание чрезмерно обогащенного кислородом воздуха сопровождается кислородным отравлением – в результате чрезмерного его количества в органах и тканях образуется большое количество свободных радикалов, инициируется процесс самопроизвольного окисления органических веществ, в том числе перекисное окисление липидов.

11.6.5. Сера: свойства, соединения, применение

Сера относится к весьма распространенным химическим элементам; встречается в свободном состоянии (самородная сера) и в виде соединений - сульфидов, полисульфидов, сульфатов. Вода морей и океанов содержит сульфаты натрия, магния, кальция. Известно более 200 минералов серы, образующихся при эндогенных процессах. Широко распространены процессы окисления сульфидов до сульфатов, которые в свою очередь восстанавливаются до вторичного H_2S и сульфидов. Эти реакции происходят при участии микроорганизмов. Многие процессы биосферы приводят к концентрации серы - она накапливается в гумусе почв, углях, нефти, морях и океанах ($8,9 \cdot 10^{-2} \%$), подземных водах, в озерах и солончаках. В глинах и сланцах серы в 6 раз больше, чем в земной коре в целом, в гипсе – в 200 раз, в подземных сульфатных водах – в десятки раз. В биосфере происходит круговорот серы: она приносится на материк с атмосферными осадками и возвращается в океан со стоком. Источником серы в геологическом прошлом Земли служили главным образом продукты извержения вулканов, содержащие SO_2 и H_2S . Хозяйственная деятельность человека ускорила миграцию серы; интенсифицировалось окисление сульфидов.

Конфигурация внешних электронов атома серы $3s^2 3p^4$. В соединениях сера проявляет степени окисления -2, +4, +6. Сера химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. С O_2 на воздухе выше $300^\circ C$

образует оксиды: SO_2 - сернистый ангидрид и SO_3 - серный ангидрид, из которых получают соответственно сернистую кислоту и серную кислоту, а также их соли сульфиты и сульфаты. Уже на холоду сера энергично соединяется с F_2 , при нагревании реагирует с Cl_2 ; с бромом сера образует только S_2Br_2 , иодиды серы неустойчивы. При нагревании ($150\text{-}200^\circ\text{C}$) наступает обратимая реакция с H_2 с получением сернистого водорода. Сера образует также многосернистые водороды общей формулы H_2S_x , так называемые сульфаны. Известны многочисленные сераорганические соединения.

При нагревании сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды). При температуре $800\text{-}900^\circ\text{C}$ пары серы реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 . Соединения серы с азотом (N_4S_4 и N_2S_5) могут быть получены только косвенным путем.

Сера применяется в первую очередь для получения серной кислоты; в бумажной промышленности (для получения сульфитцеллюлозы); в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, главным образом винограда и хлопчатника); в резиновой промышленности (вулканизирующий агент); в производстве красителей и светящихся составов; для получения черного (охотничьего) пороха; в производстве спичек.

В медицинской практике применение серы основано на ее способности при взаимодействии с органическими веществами организма образовывать сульфиды и пентатионовую кислоту, от присутствия которых зависят кератолитические (растворяющие – от греч. *keras*, рог и *lytikos* – растворяющий), противомикробные и противопаразитарные эффекты. Сера входит в состав мази Вилькинсона и других препаратов, применяемых для лечения чесотки. Очищенную и осажденную серу употребляют в мазях и присыпках для лечения некоторых кожных заболеваний (себорея, псориаз и других); в порошке - при глистных инвазиях (энтеробиоз); в растворах - для пиротерапии прогрессивного паралича и других.

В виде органических и неорганических соединений сера постоянно присутствует во всех живых организмах и является важным биогенным элементом. Ее среднее содержание в расчете на сухое вещество составляет: в морских растениях около 1,2%, наземных – 0,3%, в морских животных 0,5–2%, наземных – 0,5%. Биологическая роль серы определяется тем, что она входит в состав широко распространенных в живой природе соединений: аминокислот (метионин, цистеин), и, следовательно, белков и пептидов; коферментов (кофермент А, липоевая кислота), витаминов (биотин, тиамин), глутатиона и других. Сульфгидрильные группы (-SH) остатков цистеина играют важную роль в структуре и каталитической активности многих ферментов. Образуя дисульфидные связи (-S-S-) внутри отдельных по-

липептидных цепей и между ними, эти группы участвуют в поддержании пространственной структуры молекул белков.

У животных сера обнаружена также в виде органических сульфатов и сульфокислот – хондроитинсерной кислоты (в хрящах и костях), таурохолиевой кислоты (в желчи), гепарина, таурина. В некоторых железосодержащих белках (например, ферродоксинах) сера обнаружена в форме кистобильного сульфида. Сера способна к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях.

Неорганические соединения серы в организмах высших животных обнаружены в небольших количествах, главным образом в виде сульфатов (в крови, моче), а также роданидов (в слюне, желудочном соке, молоке, моче). Морские организмы богаче неорганическими соединениями серы, чем пресноводные и наземные. Для растений и многих микроорганизмов сульфат (SO_4^{2-}) наряду с фосфатом и нитратом служит важнейшим источником минерального питания. Перед включением в органические соединения сера претерпевает изменения в валентности и превращается затем в органическую форму в своем наименее окисленном состоянии; таким образом, сера широко участвует в окислительно-восстановительных реакциях в клетках.

В клетках сульфаты, взаимодействуя с аденозинтрифосфатом (АТФ), превращаются в активную форму - аденилилсульфат. Катализирующий эту реакцию фермент – АТФ-сульфурилаза широко распространен в природе. В такой активированной форме сульфонильная группа подвергается дальнейшим превращениям - переносится на другой акцептор или восстанавливается.

Животные усваивают серу в составе органических соединений. Автотрофные организмы получают всю серу, содержащуюся в клетках, из неорганических соединений, главным образом в виде сульфатов. Способностью к автотрофному усвоению серы обладают высшие растения, многие водоросли, грибы и бактерии. (Из культуры бактерий был выделен специальный белок, осуществляющий перенос сульфата через клеточную мембрану из среды в клетку.) Большую роль в круговороте серы в природе играют микроорганизмы - десульфурierende бактерии и серобактерии. Многие разрабатываемые месторождения серы – биогенного происхождения. Сера входит в состав антибиотиков (пенициллины, цефалоспорины); ее соединения используются в качестве радиозащитных средств, средств защиты растений.

11.7. Общая характеристика элементов подгруппы а ота

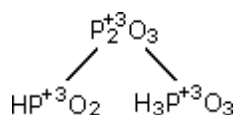
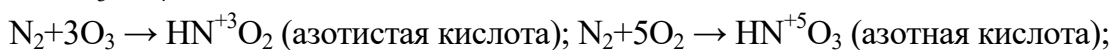
В главную подгруппу пятой группы входят азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi) (табл. 11).

Таблица 11

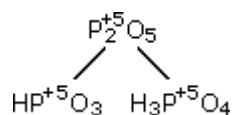
Сравнительная характеристика элементов подгруппы азота

Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Электронное строение				
$1s^2 2s^2 2p^3$	$\dots 3s^2 3p^3$	$\dots 3d^{10} 4s^2 4p^3$	$\dots 4d^{10} 5s^2 5p^3$	$\dots 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Степень окисления в соединениях				
-1, -2, -3, 0, +1, +2, +3, +4, +5	-3, 0, +1, +3, +4, +5	-3, 0, +3, +5	-3, 0, +3, +5	0, +5, +3
Электроотрицательность				
3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Нахождение в природе				
В свободном состоянии – в атмосфере N_2 , в связанном – в составе $NaNO_3$ и KNO_3 (нитраты или селитры)	$Ca_3(PO_4)_2$ – фосфорит, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ – гидроксилапатит, $Ca_5(PO_4)_3F$ – фторапатит	As_2S_3 – аурипигмент, As_4S_4 – релгар, $FeAsS$ – арсенопирит	Sb_2S_3 – антимонит или сурьмяный блеск	Bi_2S_3 – висмутин или висмутовый блеск, Bi_2O_3 – бисмит или висмутовая охра
Содержание в земной коре, массовая доля, %				
0,04	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Аллотропические формы при обычных условиях				
Азот (одна форма)	Белый, красный, черный фосфор	Металлический (серый) мышьяк	Серая сурьма	Висмут (одна форма)
Агрегатное состояние				
Газ	Кристаллические вещества	Металлоподобное кристаллическое вещество	Металлоподобное кристаллическое вещество	Мягкий металл

Сверху вниз в подгруппе от азота к висмуту неметаллические свойства уменьшаются, а металлические свойства и радиус атомов – увеличиваются. Азот, фосфор, мышьяк являются неметаллами, а сурьма относится к металлам. Важнейшие формы кислотных оксидов элементов этой подгруппы $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$, им соответствуют кислоты HЭO_2 или $\text{H}_3\text{ЭO}_3$, и HЭO_2 или $\text{H}_3\text{ЭO}_4$:



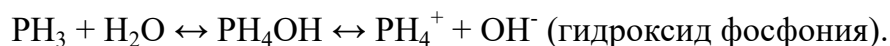
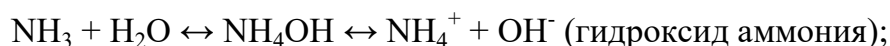
фосфористые кислоты



фосфорная кислота

Элементы подгруппы азота образуют газообразные водородные соединения (NH_3 – аммиак, PH_3 – фосфин).

Водные растворы аммиака и фосфина представляют собой слабые основания:



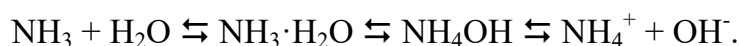
11.7.1. Химические свойства соединений азота

Азот находится в природе в свободном состоянии в виде N_2 (78% атмосферы). Связанный азот накапливается в растительном и животном мире – в организмах животных, например, от 1 до 10% азота. Все важнейшие части клеток построены из белковых веществ. Без белка нет жизни, а без азота нет белка.

При обычных температурах азот химически инертен, вследствие большой прочности его двухатомных молекул N_2 , имеющих тройную связь. Азот используется в промышленности для синтеза аммиака и дальнейшего получения азотных удобрений. Синтез аммиака идет при 320-1000 атм, при 500-550°C на железном катализаторе.



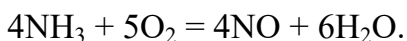
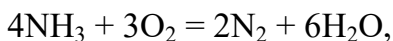
Соединение азота в степени окисления -3 – аммиак NH_3 является бесцветным газом с резким запахом. Аммиак ядовит, легче воздуха, хорошо растворим в воде (в 1 объеме воды при 20°C растворяется 710 объемов аммиака) с образованием гидроксида аммония, который считается слабым основанием ($K = 1,79 \times 10^{-5}$):



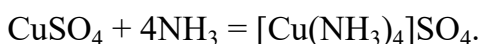
Основные свойства аммиака проявляются и в реакциях с кислотами:



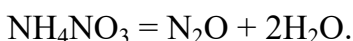
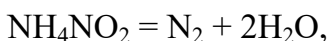
Аммиак имеет восстановительные свойства (азот – в низшей степени окисления), реагируя с кислородом до азота при горении аммиака на воздухе или до NO в присутствии платинового катализатора при 600°C.



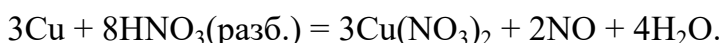
Наличие у атома азота в молекуле аммиака неподеленной пары электронов обуславливает донорные свойства аммиака, образующего комплексные соединения - аммиакаты:



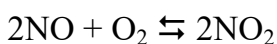
Соли аммония при нагревании разлагаются:



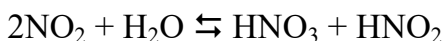
В последней реакции получается оксид азота (I) – N₂O, называемый «веселящим газом». Это несолеобразующий оксид, разлагающийся при нагревании на азот и кислород. Несолеобразующим оксидом является также и оксид азота (II) - NO, получаемый по следующим реакциям:



Оксид азота (II) - NO, бесцветный газ, является восстановителем и легко окисляется кислородом, воздуха до оксида азота (IV) – NO₂.



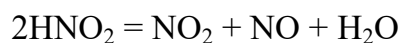
Оксид азота (IV) – NO₂ – газ бурого цвета, ядовит. При охлаждении димеризуется в бесцветный оксид N₂O₄. NO₂ – сильный окислитель: уголь, сера, фосфор горят в нем, а оксид серы (IV) SO₂ окисляется до оксида серы(VI) SO₃. Оксид азота (IV) взаимодействует с водой и щелочами, проявляя кислотные свойства. При этом N⁺⁴ диспропорционирует на N⁺⁵ и N⁺³:



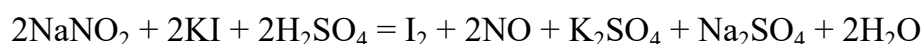
Оксид азота (III) N_2O_3 существует лишь при низких температурах. При $t = 3,5^\circ C$ кипит и разлагается:



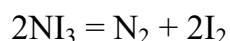
Оксиду соответствует слабая азотистая кислота HNO_2 ($K=4 \cdot 10^{-4}$), которая существует лишь в разбавленных растворах и легко разлагается:



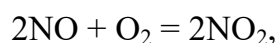
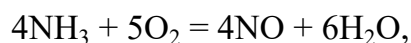
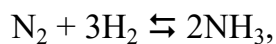
Соли азотистой кислоты – нитриты – устойчивы, для них характерны как окислительные, так и восстановительные свойства (азот – в промежуточной степени окисления):



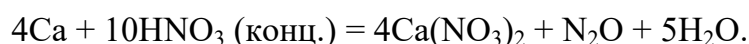
Разложение иодида азота (III) происходит с взрывом:



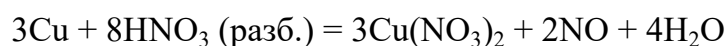
Гидратным соединением оксида азота (V) N_2O_5 является азотная кислота HNO_3 . Получение азотной кислоты и ее солей основано на синтезе аммиака, его окислении до NO , окислении NO до NO_2 и взаимодействии NO_2 с водой в присутствии кислорода воздуха:

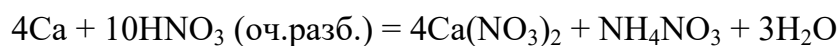


Азотная кислота – сильная кислота, ее соли хорошо растворимы в воде. Азотная кислота и ее соли – нитраты являются окислителями (азот – в высшей степени окисления). Концентрированная азотная кислота не реагирует с Au и Pt , пассивирует на холоду Fe , Al , Cr , выделяет NO_2 с тяжелыми металлами и N_2O – с активными металлами:

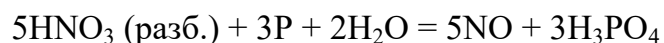
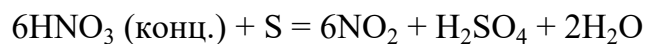


Разбавленная кислота выделяет NO с тяжелыми металлами и N_2 – с активными металлами, очень разбавленная кислота выделяет с активными металлами NH_4NO_3

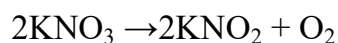




Азотная кислота окисляет при нагревании некоторые неметаллы (S, P, C), при этом концентрированная кислота образует NO_2 , а разбавленная кислота – NO .



Нитраты разлагаются при нагревании. Состав продуктов зависит от положения металла соли в ряду напряжений. При разложении нитратов металлов, стоящих в этом ряду левее магния, образуются нитриты и кислород, стоящих от магния до меди - оксиды металлов, оксид азота (IV) и кислород, стоящих после меди – свободные металлы, оксид азота (IV) и кислород:



Соли азотной кислоты (селитры) и соли аммония являются ценными минеральными удобрениями.

11.7.2. *Круговорот азота в природе*

Круговорот азота представляет собой ряд замкнутых взаимосвязанных путей, по которым азот циркулирует в земной биосфере (рис. 34).

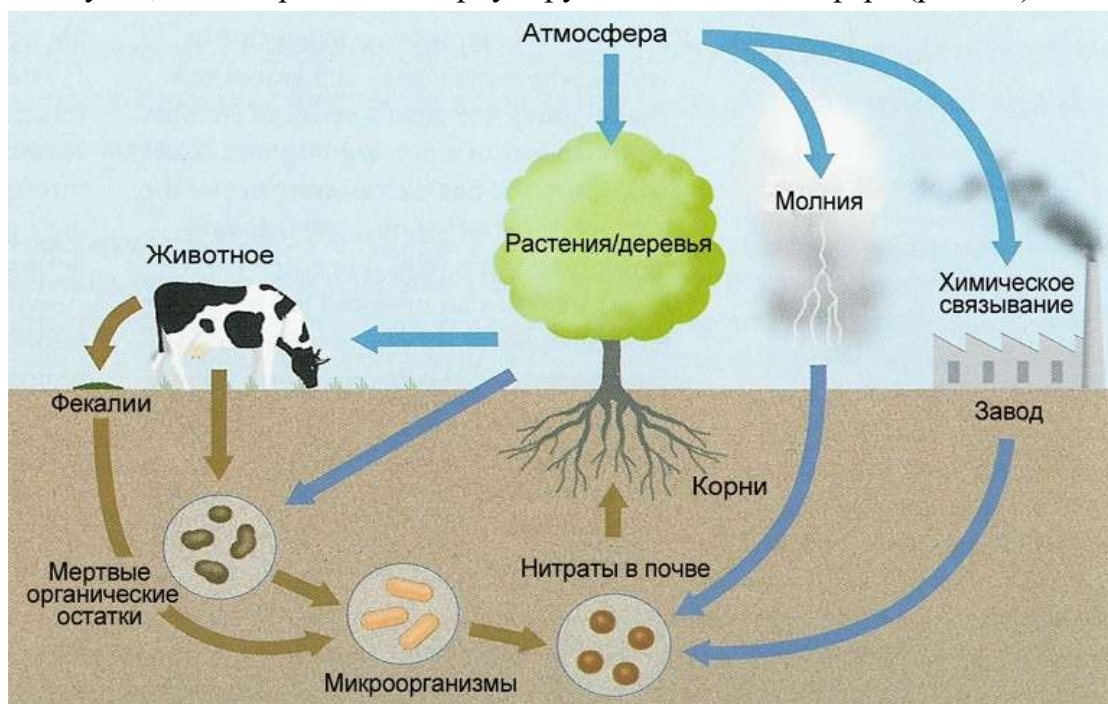


Рис. 34. Круговорот азота в природе

Процесс разложения органических веществ в почве. Различные микроорганизмы извлекают азот из разлагающихся материалов и переводят его в молекулы, необходимые им для обмена веществ. При этом оставшийся азот высвобождается в виде аммиака (NH_3) или ионов аммония (NH_4^+). Затем другие микроорганизмы связывают этот азот, переводя его обычно в форму нитратов (NO_3^-). Поступая в растения (и в конечном счете попадая в организмы живых существ), этот азот участвует в образовании биологических молекул. После гибели организма азот возвращается в почву, и цикл начинается снова. Во время этого цикла возможны как потери азота, когда он включается в состав отложений или высвобождается в процессе жизнедеятельности некоторых бактерий (так называемых денитрифицирующих бактерий), так и компенсация этих потерь за счет извержения вулканов и других видов геологической активности.

В атмосфере азота содержится примерно 4 квадрильона ($4 \cdot 10^{15}$) тонн, а в океанах – около 20 триллионов ($20 \cdot 10^{12}$) тонн. Незначительная часть этого количества – около 100 миллионов тонн – ежегодно связывается и включается в состав живых организмов. Из этих 100 миллионов тонн связанного азота только 4 миллиона тонн содержится в тканях растений и животных – все остальное накапливается в разлагающихся микроорганизмах и в конце концов возвращается в атмосферу.

Главный поставщик связанного азота в природе – бактерии: благодаря им связывается приблизительно от 90 до 140 миллионов тонн. Самые известные бактерии, связывающие азот, находятся в клубеньках бобовых растений. На их использовании основан традиционный метод повышения плодородия почвы: на поле сначала выращивают горох или другие бобовые культуры, потом их запахивают в землю, и накопленный в их клубеньках связанный азот переходит в почву. Затем поле засевают другими культурами, которые этот азот уже могут использовать для своего роста.

Некоторое количество азота переводится в связанное состояние во время грозы. Вы удивитесь, но вспышки молний происходят гораздо чаще, чем вы думаете, – порядка ста молний каждую секунду. Электрический разряд нагревает атмосферу вокруг себя, азот соединяется с кислородом (происходит реакция горения) с образованием различных оксидов азота. И хотя это довольно зрелищная форма связывания, она охватывает только 10 миллионов тонн азота в год.

Таким образом, в результате естественных природных процессов связывается от 100 до 150 миллионов тонн азота в год. В ходе человеческой деятельности тоже происходит связывание азота и перенос его в биосферу (например, все то же засеивание полей бобовыми культурами приводит ежегодно к образованию 40 миллионов тонн связанного азота). Более того, при

сгорании ископаемого топлива в электрогенераторах и в двигателях внутреннего сгорания происходит разогрев воздуха, как и в случае с разрядом молнии. Всякий раз, когда вы совершаете поездку на автомобиле, в биосферу поступает дополнительное количество связанного азота. Примерно 20 миллионов тонн азота в год связывается при сжигании природного топлива.

Но больше всего связанного азота человек производит в виде минеральных удобрений. Как это часто бывает с достижениями технического прогресса, технологией связывания азота в промышленных масштабах мы обязаны военным. В Германии перед Первой мировой войной был разработан способ получения аммиака для нужд военной промышленности. Недостаток азота часто сдерживает рост растений, и фермеры для повышения урожайности покупают искусственно связанный азот в виде минеральных удобрений. Сейчас для сельского хозяйства каждый год производится чуть больше 80 миллионов тонн связанного азота.

Суммировав весь вклад человека в круговорот азота, получаем цифру порядка 140 миллионов тонн в год. Примерно столько же азота связывается в природе естественным образом. Таким образом, за сравнительно короткий период времени человек стал оказывать существенное влияние на круговорот азота в природе. Каковы будут последствия? Каждая экосистема способна усвоить определенное количество азота, и в последствия этого в целом благоприятны – растения станут расти быстрее. Однако при насыщении экосистемы азот начнет вымываться в реки. Эвтрофикация (загрязнение водоемов водорослями) озер – пожалуй, самая неприятная экологическая проблема, связанная с азотом. Азот удобряет озерные водоросли, и они разрастаются, вытесняя все другие формы жизни в этом озере, поскольку, когда водоросли погибают, на их разложение расходуется почти весь растворенный в воде кислород.

Тем не менее приходится признать, что видоизменение круговорота азота – еще далеко не худшая проблема из тех, с которыми столкнулось человечество. В связи с этим можно привести слова Питера Витошека, эколога из Стэнфордского университета, изучающего растения: «Мы движемся к зеленому и заросшему сорняками миру, но это не катастрофа. Очень важно уметь отличить катастрофу от деградации».

11.7.3. Химические свойства соединений фосфора

Фосфор (P) - открыт алхимиком Х. Брандом в 1669 году. В свободном состоянии в природе не встречается.

Важнейшие аллотропные модификации фосфора:

Белый фосфор. Получается при конденсации паров. Состоит из молекул P₄. Мягкое, бесцветное вещество, ядовит, имеет чесночный запах, t°пл.=44°C,

$t^{\circ}\text{кип.}=280^{\circ}\text{C}$, растворим в сероуглероде (CS_2), летуч. Очень реакционно-способен, окисляется на воздухе (при этом самовоспламеняется), в темноте светится.

Красный фосфор. Без запаха, цвет красно-бурый, не ядовит. Атомная кристаллическая решётка очень сложная, обычно аморфен. Нерастворим в воде и в органических растворителях. Устойчив. В темноте не светится. Физические свойства зависят от способа получения.

Чёрный фосфор. Полимерное вещество с металлическим блеском, похож на графит, без запаха, жирный на ощупь. Нерастворим в воде и в органических растворителях. Атомная кристаллическая решётка, полупроводник. $t^{\circ}\text{кип.}=453^{\circ}\text{C}$ (возгонка), $t^{\circ}\text{пл.}=1000^{\circ}\text{C}$ (при $p=1,8 \cdot 10^9$ Па), устойчив.

Среднее содержание фосфора в земной коре – $9,3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Фосфор принимает участие в магматических процессах и энергично мигрирует в биосфере. С обоими процессами связаны его крупные накопления, образующие промышленные месторождения апатитов и фосфоритов. Фосфор - исключительно важный биогенный элемент, он накапливается многими организмами. С биогенной миграцией связаны многие процессы концентрации фосфора в земной коре. Из вод фосфор легко осаждается в виде нерастворимых минералов или захватывается живым веществом. Поэтому в морской воде лишь $7 \cdot 10^{-6}\%$ фосфора. Известно около 180 минералов фосфора, в основном - это различные фосфаты, из которых наиболее распространены фосфаты кальция.

Конфигурация внешних электронов атома фосфор $3s^23p^3$; в соединениях наиболее характерны степени окисления +5, +3, и -3. Подобно азоту, фосфор в соединениях главным образом ковалентен. Ионных соединений, подобных фосфидам Na_3P , Ca_3P_2 , очень мало. В отличие от азота, фосфор обладает свободными 3d-орбиталями с довольно низкими энергиями, что приводит к возможности увеличения координационного числа и образованию донорно-акцепторных связей.

Фосфор химически активен, наибольшей активностью обладает белый фосфор; красный и черный фосфор в химических реакциях гораздо пассивнее. Окисление белого фосфора происходит по механизму цепных реакций. Окисление фосфора обычно сопровождается хемилюминесценцией.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества тепла и образованием тригалогенидов (PX_3 , где X - галоген), пентагалогенидов (PX_5) и оксигалогенидов (например, POX_3). При сплавлении фосфора с серой при температуре ниже 100°C образуются твердые растворы на основе фосфора и серы, а выше 100°C происходит экзотермическая реакция образования кристаллических сульфидов P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} .

При температурах выше 2000°C фосфор реагирует с углеродом с образованием карбида PC_3 – вещества, не растворяющегося в обычных растворителях и не взаимодействующего ни с кислотами, ни со щелочами. При нагревании с металлами фосфор образует фосфиды. Фосфор образует многочисленные фосфорорганические соединения.

11.7.4. *Круговорот фосфора в природе*

В наземных экосистемах фосфор проходит примерно 46 циклов начального и повторного использования. После этого путем выветривания и поверхностных стоков этот элемент попадает в океан, где, прежде чем перейти в донные отложения, он еще около 800 раз перерабатывается морскими организмами. Через десятки миллионов лет, в результате тектонического поднятия этот же фосфор может снова оказаться на суше (рис. 35).

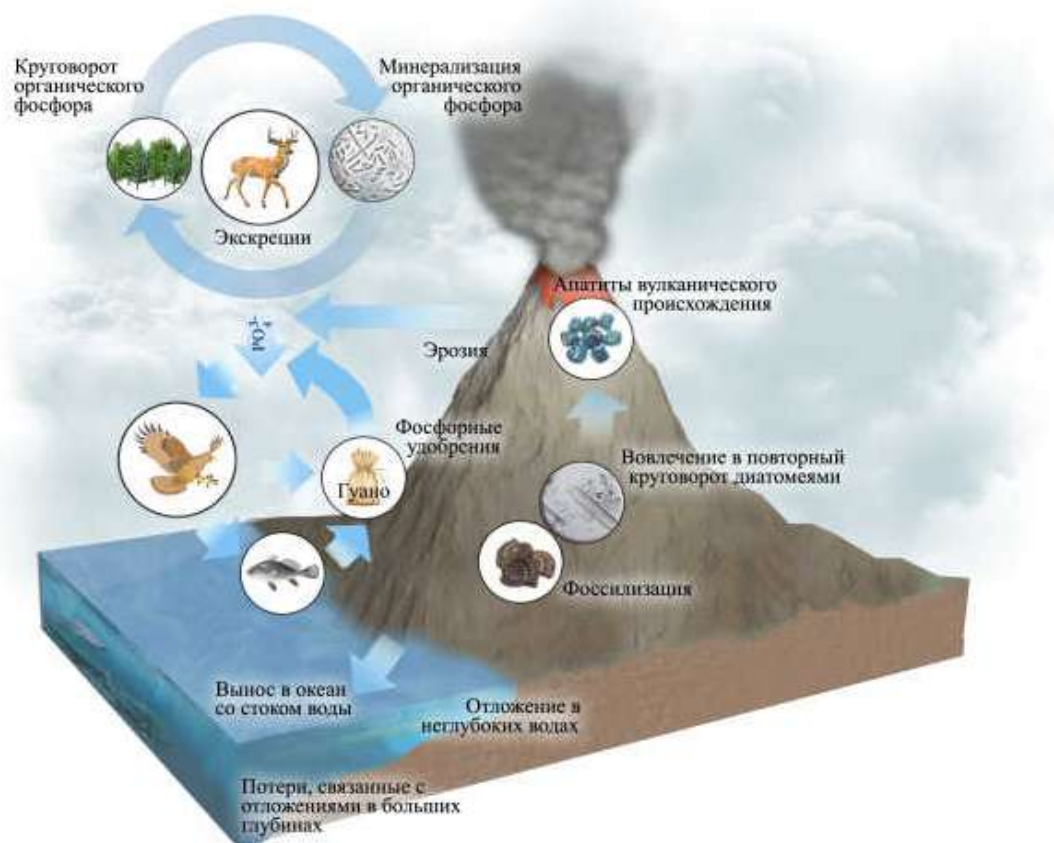


Рис. 35. Круговорот фосфора в природе

В настоящее время сбор урожаев сельхозкультур нарушает этот круговорот, удаляя фосфор с обрабатываемых земель. В сельском хозяйстве донаучного периода, когда удобрениями служили отходы жизнедеятельности людей и животных, питательные вещества возвращались в почву примерно в той же пропорции, в какой извлекались из нее. В современной жизни отделение друг от друга производства и потребления продуктов пи-

тания ограничивает нашу возможность полноценно решать эту проблему. Сегодня все почвенные питательные вещества используются нами всего лишь один раз, после чего мы попросту избавляемся от них.

Кроме того, современное сельское хозяйство ускоряет развитие почвенной эрозии. Перепахивание и культивация разрушают структуру почвы и лишают ее внешней защиты, что увеличивает выведение с полей фосфора вместе с поверхностными стоками. Например, в США в бассейне реки Иллинойс каждый килограмм выращенной кукурузы обходится примерно в 1,2 кг эродированной почвы.

Нарушению естественного фосфорного цикла способствует и борьба с наводнениями. Обычно посредством речных паводков в природе осуществляется перераспределение богатых фосфором отложений в низины, где они вновь становятся доступными для экосистем. Вместо этого сооружаемые человеком плотины попросту улавливают такие отложения, либо береговые валы прочно удерживают их в пределах речного русла, из-за чего происходит вынос этих отложений непосредственно в море.

Смывание с полей удобрений и сброс сточных вод способствуют эвтрофикации – неконтролируемому массовому развитию цианобактерии в океанах, морях и водоемах, которое часто приобретает такие размеры, что его можно видеть с орбиты. Цианобактерии (сине-зеленые водоросли) потребляют азот и фосфор из удобрений. Отмирая, они разлагаются, обедняя воду кислородом и медленно удушая водные флору и фауну, в результате чего образуются «мертвые зоны».

11.7.5. Биологическая роль азота и фосфора

Азот играет исключительно важную роль в жизни растений, поскольку входит в состав аминокислот, белков и хлорофилла, витаминов группы В, ферментов, активизирующих обмен веществ. Поэтому недостаток азота в почве отрицательно сказывается на растениях, и в первую очередь на содержание хлорофилла в листьях, из-за чего они бледнеют. Овощные растения потребляют от 50 до 250 кг азота на 1 гектар площади почвы. Больше всего азота находится в цветах, молодых листьях и плодах. Важнейшим источником азота для растений являются азотные удобрения – это в основном нитрат аммония и сульфат аммония. Следует отметить также особую роль азота как составной части воздуха – важнейшего компонента живой природы.

Фосфор – один из важнейших биогенных элементов, необходимый для жизнедеятельности всех организмов. Присутствует в живых клетках в виде орто- и пирофосфорной кислот и их производных, а также входит в

состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, многих коферментов и других органических соединений. Благодаря особенностям химического строения атомы фосфора, подобно атомам серы, способны к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях: аденозинтрифосфорной кислоте (АТФ), креатинфосфате и других. В процессе биологической эволюции именно фосфорные соединения стали основными, универсальными хранителями генетической информации и переносчиками энергии во всех живых системах. Другая важная роль соединений фосфора в организме заключается в том, что ферментативное присоединение фосфорильного остатка к различным органическим соединениям (фосфорилирование) служит как бы «пуском» для их участия в обмене веществ, и, наоборот, отщепление фосфорильного остатка (дефосфорилирование) исключает эти соединения из активного обмена. Ферменты обмена фосфора – киназы, фосфорилазы и фосфатазы. Главную роль в превращениях соединений фосфора в организме животных и человека играет печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином D. Суточная потребность человека в фосфоре 1-1,2 г (у детей она выше, чем у взрослых). Из продуктов питания наиболее богаты фосфором сыр, мясо, яйца, зерно бобовых культур (горох, фасоль и других).

Баланс фосфора в организме зависит от общего состояния обмена веществ. Нарушение фосфорного обмена приводит к глубоким биохимическим изменениям, в первую очередь в энергетическом обмене. При недостатке фосфора в организме у животных и человека развиваются остеопороз и другие заболевания костей, у растений – фосфорное голодание. Источником фосфора в живой природе служат его неорганические соединения, содержащиеся в почве и растворенные в воде. Из почвы фосфор извлекается растениями в виде растворимых фосфатов. Животные обычно получают достаточное количество фосфора с пищей. После гибели организмов фосфор вновь поступает в почву и донные отложения, участвуя, таким образом, в круговороте веществ. Важная роль фосфора в регуляции обменных процессов обуславливает высокую чувствительность многих ферментных систем живых клеток к действию фосфорорганических соединений. Это обстоятельство используют в медицине при разработке лечебных препаратов, в сельском хозяйстве при производстве фосфорных удобрений, а также при создании эффективных инсектицидов. Многие соединения фосфора чрезвычайно токсичны и некоторые из фосфорорганических соединений могут быть причислены к боевым отравляющим веществам (зарин, зоман)

Таблица 12

Сравнительная характеристика элементов подгруппы углерода

Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
Электронное строение				
$1s^2 2s^2 2p^2$	$\dots 3s^2 3p^2$	$\dots 3d^{10} 4s^2 4p^2$	$\dots 4d^{10} 5s^2 5p^2$	$\dots 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Степень окисления в соединениях				
-4, 0, +2, +4	-4, 0, +2, +4	0, +2, +4	0, +2, +4	0, +2, +4
Электроотрицательность				
2,5	1,74	2,02	1,72	1,55
Нахождение в природе				
В свободном состоянии – алмаз, графит; в связанном – уголь, нефть, известняк, мел CaCO_3 , мрамор доломит, магнезит, малахит	Кремнезем (SiO_2), минералы - алюмосиликаты натрия, калия, бария	Ag_8GeS_6 – аггиродит, $\text{Cu}_3(\text{Fe,Ge})\text{S}_4$ – германит	SnO_2 – касситерит, $\text{Cu}_3\text{FeSnS}_4$ – станнит	PbS – галенит, PbSO_4 – англезит, PbCO_3 – церуссит
Содержание в земной коре, массовая доля, %				
0,35	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Радиоактивный изотоп фосфора ^{32}P широко используют в биологии и медицине как индикатор при исследовании всех видов обмена веществ и энергии в живых организмах.

11.8. Общая характеристика подгруппы углерода

В главную подгруппу четвертой группы входят углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb) (табл. 12).

Сверху вниз в подгруппе от углерода к свинцу неметаллические свойства уменьшаются, а металлические свойства и радиус атомов увеличиваются. Углерод и кремний являются неметаллами, германий проявляет свойства металла и неметалла, а олово и свинец относятся к типичным металлам.

Легучие водородные соединения, образуемые элементами подгруппы углерода, имеют общую формулу ЭН_4 . Среди них только метан CH_4 является устойчивым соединением. Силан SiH_4 малоустойчив и самовоспламеняется на воздухе. Еще менее устойчивы GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 .

Низшие оксиды углерода и кремния CO и SiO являются несолеобразующими оксидами, а оксиды двухвалентных германия, олова и свинца GeO , SnO , PbO – амфотерными оксидами.

Высшие оксиды углерода и кремния CO_2 и SiO_2 являются кислотными оксидами, которым соответствуют гидроксиды, проявляющие слабокислотные свойства – угольная кислота H_2CO_3 и кремниевая кислота H_2SiO_3 .

Амфотерным оксидам – GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 – соответствуют амфотерные гидроксиды, причем при переходе от гидроксида германия $\text{Ge}(\text{OH})_4$ к гидроксиду свинца $\text{Pb}(\text{OH})_4$ кислотные свойства ослабляются, а основные усиливаются.

11.8.1. Химические свойства углерода и его соединений

Одно из главных химических свойств углерода – это сильные восстановительные свойства. Только при сравнительно низких температурах, углерод химически инертен. Рассмотрим подробнее химические свойства углерода:

- горение в кислороде $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Q}$;
- взаимодействие с оксидом углерода $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$;
- восстановление металлов из оксидов $3\text{C} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{CO}_2 + 4\text{Fe}$.

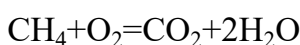
Диоксид углерода является продуктом полного сгорания углерода и содержащих его веществ. В соединениях с кислородом углерод, в зависи-

мости от условий, проявляет валентности +2 и +4. При температуре обычного пламени при горении углеродосодержащих веществ (дрова, уголь, природный газ метан, спирт и др.) протекает реакция: $C + O_2 = CO_2$. Если же создать условия для повышения температуры, к примеру, уменьшить теплоотвод (внутри толстого слоя горящего угля, в том числе в доменной печи), то протекают реакции:



Диоксид углерода образуется в случаях:

- биохимических процессов, дыхания, гниения
- сгорания метана



- взаимодействия кислот с карбонатами

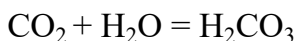


- термического разложения карбонатов и гидрокарбонатов:



Диоксид углерода – тяжелее воздуха, это газ без запаха, цвета и вкуса.

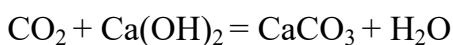
При растворении взаимодействует с водой, образуя угольную кислоту:



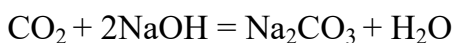
Реагирует с основными оксидами:



Реагирует с основаниями:



Угольная кислота. Слабая двухосновная кислота, которая образуется при растворении диоксида углерода CO_2 в воде. Угольная кислота дает два ряда солей: - водорастворимые гидрокарбонаты ($NaHCO_3$ – питьевая сода), карбонаты (Na_2CO_3 – сода, K_2CO_3 – поташ), нерастворимые карбонаты ($MgCO_3$, $CaCO_3$). Реакции образования гидрокарбонатов и карбонатов:



Соли угольной кислоты подвергаются гидролизу. Угольная кислота вытесняется из солей более сильными кислотами:



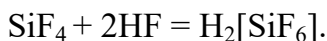
В промышленности углерод (графит) часто используется в качестве смазки. Кроме того на основе графита изготавливают так называемые композиционные материалы, в частности углепластики, в которых волокна графита находятся на матрице из эпоксидной смолы. Коррозионная стойкость графита используется в судостроении. Эти композиционные материалы широко применяются в авиационной и космической технике. Ведь помимо прочности они легкие. Достаточно сравнить плотность графита $\rho=2,3 \text{ г/см}^3$ с плотностью «легкого» алюминия $\rho=2,7 \text{ г/см}^3$ и тем более железа $\rho=7,9 \text{ г/см}^3$, чтобы убедиться в ценности этого свойства. И, конечно, всем известно, что алмазы используются в ювелирной промышленности для изготовления всевозможных украшений, а так же широко применяются в различных отраслях промышленности, где используется их свойство высокой прочности.

11.8.2. Химические свойства кремния и его соединений

Отличие химии кремния от углерода в основном обусловлено большими размерами его атома и возможностью использования свободных 3d-орбиталей. Из-за дополнительного связывания (по донорно-акцепторному механизму) связи кремния с кислородом Si–O–Si и фтором Si–F более прочны, чем у углерода, а из-за большего размера атома Si по сравнению с атомом C связи Si–H и Si–Si менее прочны, чем у углерода. Атомы кремния практически не способны давать цепи. Аналогичный углеводородам гомологический ряд кремневодородов $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (силаны) получен лишь до состава Si_4H_{10} . Из-за большего размера у атома Si слабо выражена и способность к перекрыванию орбиталей, поэтому не только тройные, но и двойные связи для него малохарактерны.

При взаимодействии кремния с металлами образуются силициды (Ca_2Si , Mg_2Si , BaSi_2 , Cr_3Si , CrSi_2 и др.), похожие во многом на карбиды. Силициды не характерны для элементов I группы (кроме Li). Галогениды кремния более прочные соединения, чем галогениды углерода; вместе с тем водой они разлагаются.

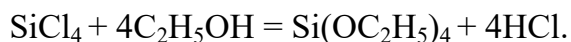
Наиболее прочным галогенидом кремния является SiF_4 (разлагается только под действием электрического разряда), но так же, как и другие галогениды, подвергается гидролизу. При взаимодействии SiF_4 с HF образуется гексафторокремниевая кислота:



H_2SiF_6 по силе близка к H_2SO_4 . Производные этой кислоты – фторосиликаты, как правило, растворимы в воде. Плохо растворимы фторосили-

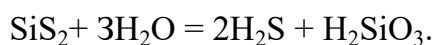
каты щелочных металлов (кроме Li и NH₄⁺). Фторосиликаты используются как ядохимикаты (инсектициды).

Практически важным галогенидом является SiCl₄. Он используется для получения кремнийорганических соединений. Так, SiCl₄ легко взаимодействует со спиртами с образованием эфиров кремниевой кислоты H₂SiO₃:



Эфиры кремниевой кислоты, гидролизуясь, образуют силиконы - полимерные вещества цепочечного строения, которые нашли применение для получения каучуков, масел и смазок.

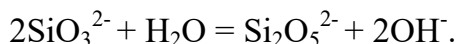
Сульфид кремния (SiS₂) n-полимерное вещество; при обычной температуре устойчив; разлагается водой:



Важнейшим кислородным соединением кремния является диоксид кремния SiO₂ (кремнезем), имеющий несколько кристаллических модификаций. Низкотемпературная модификация (до 1143К) называется кварцем. Кварц обладает пьезоэлектрическими свойствами. Природные разновидности кварца: горный хрусталь, топаз, аметист. Разновидностями кремнезема являются халцедон, опал, агат, яшма, песок.

Кремнезем химически стоек, на него действуют лишь фтор, плавиковая кислота и растворы щелочей. Он легко переходит в стеклообразное состояние (кварцевое стекло). Кварцевое стекло хрупко, химически и термически весьма стойко. Отвечающая SiO₂ кремниевая кислота не имеет определенного состава. Обычно кремниевую кислоту записывают в виде xH₂O·ySiO₂. Выделены кремниевые кислоты: H₂SiO₃ (H₂O·SiO₂) – метакремниевая (три-оксокремниевая), H₄SiO₄ (2H₂O·SiO₂) – ортокремниевая (тетра-оксокремниевая), H₂Si₂O₅(H₂O·2SiO₂) – диметакремниевая.

Кремниевые кислоты – плохо растворимые вещества. В соответствии с менее металлоидным характером кремния по сравнению с углеродом H₂SiO₃ как электролит слабее H₂CO₃. Отвечающие кремниевым кислотам соли – силикаты в воде нерастворимы (кроме силикатов щелочных металлов). Растворимые силикаты гидролизуются по уравнению



Концентрированные растворы растворимых силикатов называют жидким стеклом. Обычное оконное стекло – силикат натрия и кальция имеет состав Na₂O·CaO·6SiO₂.

Известно большое разнообразие силикатов (точнее, оксосиликатов). В строении оксосиликатов наблюдается определенная закономерность: все состоят из тетраэдров SiO₄, которые через атом кислорода соединены друг с

другом. Наиболее распространенными сочетаниями тетраэдров являются $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$, которые как структурные единицы могут объединяться в цепочки, ленты, сетки и каркасы.

Важнейшими природными силикатами являются, например, тальк ($3\text{MgO}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$) и асбест ($5\text{MgO}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$). Как и для SiO_2 , для силикатов характерно стеклообразное (аморфное) состояние. При управляемой кристаллизации стекла можно получить мелкокристаллическое состояние (ситаллы). Ситаллы характеризуются повышенной прочностью.

Кроме силикатов в природе широко распространены алюмосиликаты. Алюмосиликаты – каркасные оксисиликаты, в которых часть атомов кремния заменена на трехвалентный Al; например $\text{Na}_{12}[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]_{12}$.

Для кремниевой кислоты характерно коллоидное состояние при воздействии на ее соли кислот H_2SiO_3 выпадает не сразу. Коллоидные растворы кремниевой кислоты (золи) при определенных условиях (например, при нагревании) можно перевести в прозрачную, однородную студнеобразную массу – гель кремниевой кислоты. Гели – высокомолекулярные соединения с пространственной, весьма рыхлой структурой, образованной молекулами SiO_2 , пустоты которой заполнены молекулами H_2O . При обезвоживании гелей кремниевой кислоты получают силикагель – пористый продукт, обладающий высокой адсорбционной способностью.

Говоря о кремнии необходимо отметить большие количества его запасов на земле, он является основой земной коры и встречается в огромном многообразии силикатов, песка и т.д. В настоящее время использование кремния из-за его качеств полупроводника возрастает. Он используется в электронике при производстве компьютерных процессоров, микросхем и чипов.

11.8.3. Биологическая роль углерода и кремния

Соединения углерода являются основой растительных и животных организмов (45 % углерода содержится в растениях и 26 % – в животных организмах).

Характерные биологические свойства проявляют оксид углерода (II) и оксид углерода (IV). Оксид углерода (II) – очень токсичный газ, так как он прочно соединяется с гемоглобином крови и лишает гемоглобин возможности переносить кислород от легких к капиллярам. При вдыхании CO человек может получить отравления, возможен даже смертельный исход. Оксид углерода (IV) особенно важен для растений. В клетках растений (особенно в листьях) в присутствии хлорофилла и под действием солнечной энергии происходит фотосинтез глюкозы из углекислого газа и воды с выделением кислорода.

В результате фотосинтеза растения ежегодно связывают до 150 млрд. т углерода и 25 млрд. т водорода, и выделяют в атмосферу до 400 млрд. т кислорода. Ученые установили, что растения получают около 25% CO_2 через корневую систему из растворенных в почве карбонатов.

Кремний растения используют для построения покровных тканей. Содержащихся в растениях кремний, пропитывая клеточные стенки, делает их более твердыми и устойчивыми к повреждениям насекомыми, предохраняет их от проникновения грибной инфекции. Кремний находится почти во всех тканях животных и человека, особенно им богаты поджелудочная железа, печень, волосы, шерсть, кожа, кости, зубы, хрящи. У туберкулезных больных в костях, зубах и хрящах кремния значительно меньше, чем у здоровых людей. При таких заболеваниях, как экзема, чешуйчатый лишай, болезнь Боткина, отмечается уменьшение содержания кремния в крови, а при поражении толстой кишки – наоборот, увеличение его содержания в крови.

Вопросы для самоконтроля

1. Верны ли следующие суждения о неметаллах?
 - А. В периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева все неметаллы располагаются в главных подгруппах.
 - Б. Все неметаллы являются р-элементами.
2. Оцените справедливость суждений о неметаллах:
 - А. Атомы неметалла могут участвовать в образовании как ионных, так и ковалентных связей.
 - Б. Гидроксиды неметаллов имеют кислотный характер.
3. Оцените справедливость суждений о неметаллах:
 - А. Чем больше заряд ядра атома, тем сильнее выражены его неметаллические свойства.
 - Б. Чем сильнее выражены неметаллические свойства элемента, тем более кислотный характер имеет его оксид.
4. Какой элемент образует соединения состава KЭO_2 и KЭO_3 ?
5. Верны ли следующие суждения о галогенах?
 - А. Фтор в соединениях проявляет как положительную, так и отрицательную степень окисления.
 - Б. При нормальных условиях бром и иод являются жидкостями.
6. Способность атомов химических элементов принимать электроны усиливается в ряду:
 - а. $\text{F} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{N}$ б. $\text{N} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{O}$ в. $\text{N} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{F}$ г. $\text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{F}$.
7. Аммиак можно получить при взаимодействии:
 - а. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ б. N_2 и O_2 в. NH_4Cl и AgNO_3 г. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и BaCl_2
8. Сера проявляет окислительные и восстановительные свойства при взаимодействии с: водородом и железом; углеродом и цинком; хлором и фтором; натрием и кислородом.

12. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Знакомство человека с металлами началось с золота, серебра и меди, то есть с металлов, встречающихся в свободном состоянии на земной поверхности; впоследствии к ним присоединились металлы, значительно распространенные в природе и легко выделяемые из их соединений: олово, свинец, железо и ртуть. Эти семь металлов знакомы человечеству с глубокой древности. Среди древнеегипетских артефактов встречаются золотые и медные изделия, которые, по некоторым данным, относятся к эпохе, удаленной на 3000-4000 лет от н. э.

К семи известным металлам уже только в средние века прибавились цинк, висмут, сурьма и в начале XVIII столетия мышьяк. С середины XVIII века число открытых металлов быстро возрастает и к началу XX столетия доходит до 65, а к началу XXI века – до 96.

Ни одно из химических производств не способствовало столько развитию химических знаний, как процессы, связанные с получением и обработкой металлов; с историей их связаны важнейшие моменты истории химии. Свойства металлов так характерны, что уже в самую раннюю эпоху золото, серебро, медь, свинец, олово, железо и ртуть составляли одну естественную группу однородных веществ, и понятие о «металле» относится к древнейшим химическим понятиям. Однако воззрения на их натуру в более или менее определенной форме появляются только в средние века у алхимиков. Правда, идеи Аристотеля о природе: образования всего существующего из четырёх элементов (огня, земли, воды и воздуха) уже тем самым указывали на сложность металлов, но эти идеи были слишком туманны и абстрактны. У алхимиков понятие о сложности металлов и, как результат этого, вера в возможность превращать одни металлы в другие, создавать их искусственно, является основным понятием их мирозерцания.

Лишь Лавуазье выяснил роль воздуха при горении и показал, что прибыль в весе металлов при обжигании происходит от присоединения к металлам кислорода из воздуха, и таким образом установил, что акт горения металлов есть не распадение на элементы, а, напротив, акт соединения, вопрос о сложности металлов был решен отрицательно. Металлы были отнесены к простым химическим элементам, в силу основной идеи Лавуазье, что простые тела суть те, из которых не удалось выделить других тел. С созданием периодической системы химических элементов Менделеевым элементы металлов заняли в ней своё законное место.

Слово «металл» заимствовано из немецкого языка. Отмечается в «Травнике» Николая Любчанина, написанном в 1534 году: «...злато и се-

ребро всех металей одолеваеть». Окончательно усвоено в Петровскую эпоху. Первоначально имело общее значение «минерал, руда, металл»; разграничение этих понятий произошло в эпоху М.В. Ломоносова. Немецкое слово «metall» заимствовано из латинского языка, где «metallum» — «рудник, металл». Латинское, в свою очередь, заимствовано из греческого языка (μεταλλον — «рудник, копь»).

Из 118 элементов, известных в настоящее время, 112 являются металлами. Металлы и их соединения играют важную роль в минеральной и органической жизни Земли. Атомы и ионы металлов входят в состав важнейших соединений, участвующих в жизнедеятельности растений, животных и человека. В Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева металлы располагаются ниже диагонали бериллий – астат. Элементы, расположенные вблизи диагонали, например, бериллий, алюминий, титан, германий, сурьма обладают двойственным характером и относятся к металлоидам. Металлы располагаются в начале периодов, к ним относятся s-элементы I и II групп, p-элементы, все d- и f-элементы.

12.1. Общая характеристика элементов-металлов

По своей химической природе металлы – это химические элементы, атомы которых отдают электроны с внешнего или предвнешнего энергетического уровней, образуя при этом положительно заряженные ионы. Практически все металлы имеют сравнительно большие радиусы и малое, от 1 до 3, число электронов на внешнем энергетическом уровне, исключения составляют только германий, олово, свинец (4 электрона), сурьма, висмут (5 электронов) и полоний (6 электронов). Для атомов металлов характерны низкие значения электроотрицательности и восстановительные свойства.

Большая часть металлов присутствует в природе в виде руд и соединений. Они образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие химические соединения. Для получения чистых металлов и дальнейшего их применения необходимо выделить их из руд и провести очистку. При необходимости проводят легирование и другую обработку металлов. Изучением этого занимается наука металлургия. Металлургия различает руды чёрных металлов (на основе железа) и цветных (в их состав не входит железо, всего около 70 элементов). Золото, серебро и платина относятся также к драгоценным (благородным) металлам. Кроме того, в малых количествах они присутствуют в морской воде и в живых организмах (играя при этом важную роль). Известно, что организм человека на 3 % состоит из металлов (рис. 36). Больше всего в организме кальция (в костях) и натрия, выступающего в

роли электролита в межклеточной жидкости и цитоплазме. Магний накапливается в мышцах и нервной системе, медь – в печени, железо - в крови.

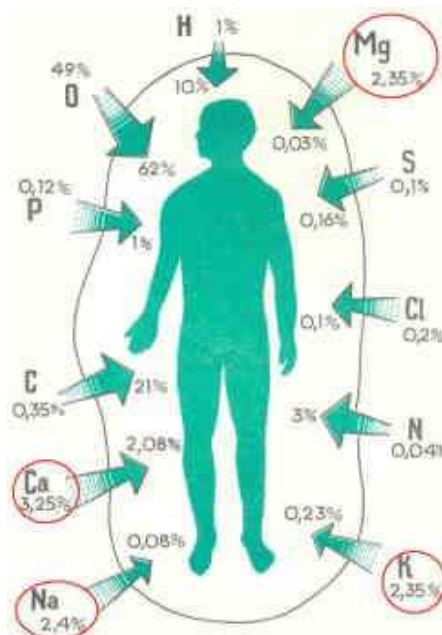


Рис. 36. Металлы в организме человека

Металлы извлекают из земли в процессе добычи полезных ископаемых. Добытые руды служат относительно богатым источником необходимых элементов. Для выяснения нахождения руд в земной коре используются специальные поисковые методы, включающие разведку и исследование рудных месторождений.

После извлечения руд они, как правило, подвергаются обогащению. При этом из исходного минерального сырья выделяют один или нескольких полезных компонентов – рудный концентрат, промпродукты и отвальные хвосты. В процессах обогащения используют отличия минералов полезного компонента и пустой породы в плотности, магнитной восприимчивости, смачиваемости, электропроводности, крупности, форме зёрен, химических свойствах и др.

Из добытой и обогащённой руды металлы извлекаются, как правило, с помощью химического или электролитического восстановления. В пирометаллургии для преобразования руды в металлическое сырьё используются высокие температуры, в гидрометаллургии применяют для тех же целей водную химию. Используемые методы зависят от вида металла и типа загрязнения.

Когда металлическая руда является ионным соединением металла и неметалла, для извлечения чистого металла она обычно подвергается выплавлению - нагреву с восстановителем. Многие распространенные металлы, такие, как железо, плавят с использованием в качестве восстановителя

углерода. Некоторые металлы, такие как алюминий и натрий, не имеют ни одного экономически оправданного восстановителя и извлекаются с применением электролиза.

12.2. Физические свойства металлов

Все металлы (кроме ртути и, условно, франция) при нормальных условиях находятся в твёрдом состоянии, однако обладают различной твёрдостью. Температуры плавления чистых металлов лежат в диапазоне от -39°C (ртуть) до 3410°C (вольфрам). Температура плавления большинства металлов (за исключением щелочных) высока, однако некоторые металлы, например, олово и свинец, можно расплавить на обычной электрической или газовой плите.

В зависимости от плотности, металлы делят на лёгкие (плотность $0,53 \div 5 \text{ г/см}^3$) и тяжёлые ($5 \div 22,5 \text{ г/см}^3$). Самым лёгким металлом является литий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$). Самый тяжёлый металл в настоящее время назвать невозможно, так как плотности осмия и иридия – двух самых тяжёлых металлов, почти равны (около $22,6 \text{ г/см}^3$ – ровно в два раза выше плотности свинца), а вычислить их точную плотность крайне сложно: для этого нужно полностью очистить металлы, ведь любые примеси снижают их плотность.

Большинство металлов пластичны, то есть металлическую проволоку можно согнуть, и она не сломается. Это происходит из-за смещения слоёв атомов металлов без разрыва связи между ними. Самыми пластичными являются золото, серебро и медь. Из золота можно изготовить фольгу толщиной $0,003 \text{ мм}$, которую используют для золочения изделий. Однако не все металлы пластичны. Проволока из цинка или олова хрустит при сгибании; марганец и висмут при деформации вообще почти не сгибаются, а сразу ломаются. Пластичность зависит и от чистоты металла; так, очень чистый хром весьма пластичен, но, загрязнённый даже незначительными примесями, становится хрупким и более твёрдым.

Все металлы хорошо проводят электрический ток; это обусловлено наличием в их кристаллических решётках подвижных электронов, перемещающихся под действием электрического поля. Серебро, медь и алюминий имеют наибольшую электропроводность; по этой причине последние два металла чаще всего используют в качестве материала для проводов. Очень высокую электропроводность имеет также натрий, в экспериментальной аппаратуре известны попытки применения натриевых токопроводов в форме тонкостенных труб из нержавеющей стали, заполненных натрием. Благодаря малой плотности натрия, при равном сопротивлении натриевые «провода» получаются значительно легче медных и даже несколько легче алюминиевых.

Высокая теплопроводность металлов также зависит от подвижности свободных электронов. Поэтому ряд теплопроводностей похож на ряд электропроводностей, и лучшим проводником тепла, как и электричества, является серебро. Натрий также находит применение как хороший проводник тепла; широко известно, например, применение натрия в клапанах автомобильных двигателей для улучшения их охлаждения. Наименьшая теплопроводность у висмута и ртути.

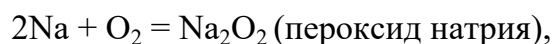
Цвет у большинства металлов примерно одинаковый – светло-серый с голубоватым оттенком. Золото, медь и цезий соответственно жёлтого, красного и светло-жёлтого цвета.

12.3. Химические свойства металлов

На внешнем электронном уровне у большинства металлов небольшое количество электронов (1-3), поэтому они в большинстве реакций выступают как восстановители (то есть отдают свои электроны)

Реакции металлов с простыми веществами

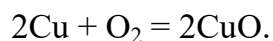
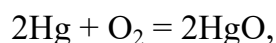
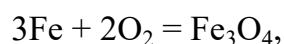
- с кислородом реагируют все металлы, кроме золота, платины. Реакция с серебром происходит при высоких температурах, но оксид серебра(II) практически не образуется, так как он термически неустойчив. В зависимости от металла на выходе могут оказаться оксиды, пероксиды, надпероксиды:



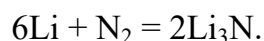
Чтобы получить из пероксида оксид, пероксид восстанавливают металлом:



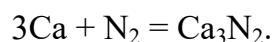
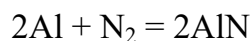
С малоактивными металлами реакция происходит при нагревании:



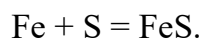
- с азотом реагируют только самые активные металлы, при комнатной температуре взаимодействует только литий, образуя нитриды:



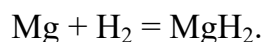
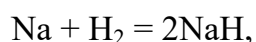
При нагревании:



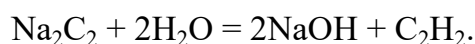
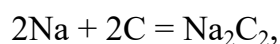
- с серой реагируют все металлы, кроме золота и платины:



- с водородом реагируют только самые активные металлы, то есть металлы IA и IIA групп, кроме Be. Реакции осуществляются при нагревании, при этом образуются гидриды. В реакциях металл выступает как восстановитель, степень окисления водорода -1:



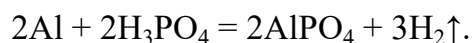
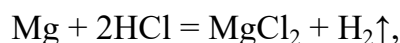
- с углеродом реагируют только наиболее активные металлы. При этом образуются ацетилениды или метаниды. Ацетилениды при взаимодействии с водой дают ацетилен, метаниды – метан.



Взаимодействие металлов с кислотами

С кислотами металлы реагируют по-разному. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду активности металлов до водорода, взаимодействуют практически со всеми кислотами.

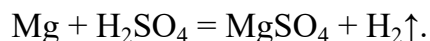
При взаимодействии неокисляющих кислот с металлами, стоящими в электрическом ряду активности металлов до водорода, происходит реакция замещения, которая также является окислительно-восстановительной:



Окисляющие кислоты могут взаимодействовать и с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжения после водорода.



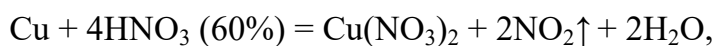
Очень разбавленная кислота реагирует с металлом по классической схеме:



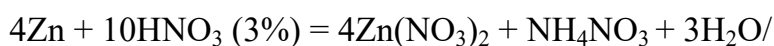
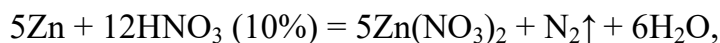
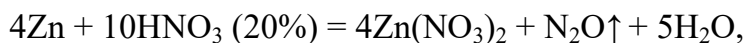
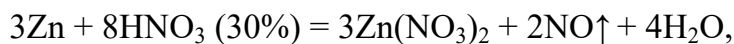
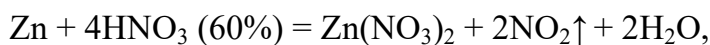
При увеличении концентрации кислоты образуются различные продукты:



Продукты взаимодействия железа с HNO_3 Cu разной концентрации:



При взаимодействии с активными металлами вариантов реакций ещё больше:



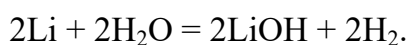
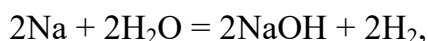
12.4. Характеристика металлов главной подгруппы I группы

Главную подгруппу I группы периодической системы составляют литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr.

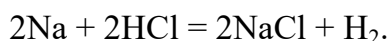
Все щелочные металлы имеют один s-электрон на внешнем электронном слое, который при химических реакциях легко теряют, проявляя степень окисления +1. Поэтому щелочные металлы являются сильными восстановителями. Восстановительная способность щелочных металлов увеличивается в ряду Li–Na–K–Rb–Cs. Радиусы их атомов возрастают от лития к францию. Электрон внешнего слоя с возрастанием радиуса атома находится все дальше от ядра, силы притяжения ослабевают и, следовательно, увеличивается способность к отдаче этого электрона, т.е. химическая активность. В электрохимическом ряду напряжений металлов все щелочные металлы стоят левее водорода. Все щелочные металлы в твердом состоянии хорошо проводят электрический ток. Они легкоплавки, быстро окисляются на воздухе, поэтому их хранят без доступа воздуха и влаги, чаще всего под керосином. Щелочные металлы образуют соединения с преимущественно ионной связью. Оксиды щелочных металлов – твердые гигроскопичные вещества, легко взаимодействующие с водой. При этом образуются гидроксиды – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Соли щелочных металлов, как правило, тоже хорошо растворяются в воде.

12.4.1. Химические свойства металлов

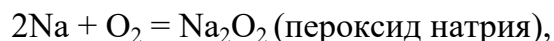
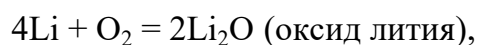
Взаимодействие с водой



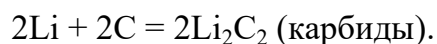
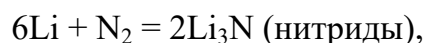
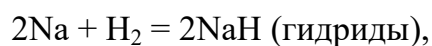
Реакция с кислотами



Реакция с кислородом



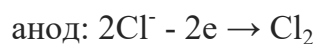
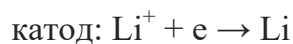
Реакции с неметаллами



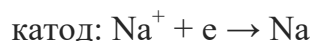
Качественная реакция на катионы щелочных металлов – окрашивание пламени в следующие цвета: Li^+ – карминово-красный, Na^+ – желтый, K^+ , Rb^+ и Cs^+ – фиолетовый.

12.4.2. Получение металлов

1. Для получения щелочных металлов используют в основном электролиз расплавов их галогенидов, чаще всего хлоридов, образующих природные минералы:



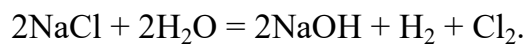
2. Иногда для получения щелочных металлов проводят электролиз расплавов их гидроксидов:



3. Щелочной металл может быть восстановлен из соответствующего хлорида или бромида кальцием, магнием, кремнием и др. восстановителями при нагревании под вакуумом до 600-900°C:

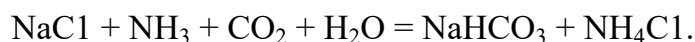
12.4.3. Соединения металлов

Для получения гидроксидов щелочных металлов в основном используют электролитические методы. Наиболее крупнотоннажным является производство гидроксида натрия электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли:



Гидроксид натрия используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, искусственного волокна, органических соединений, например, фенола.

Важным продуктом, содержащим щелочной металл, является сода Na_2CO_3 . Основное количество соды во всём мире производят по методу Сольве, предложенному ещё в начале XX века. Суть метода состоит в следующем: водный раствор NaCl , к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре 26-30°C. При этом образуется малорастворимый гидрокарбонат натрия, называемый пищевой содой. Аммиак добавляют для нейтрализации кислотной среды, возникающей при пропускании углекислого газа через раствор, и получения гидрокарбонат-иона HCO_3^- , необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия. После отделения пищевой соды раствор, содержащий хлорид аммония, нагревают с известью и выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону. Образование NaHCO_3 происходит в водном растворе при 30-40°C:



Кальцинирование с образованием соды:



CO_2 частично остается в замкнутом процессе. Регенерация аммиака:



Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным отходом является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение. При прокаливании гидрокарбоната натрия получается кальцинированная, или стиральная, сода Na_2CO_3 и диоксид углерода, используемый в процессе получения гидрокарбоната натрия. Основной потребитель соды - стекольная промышленность.

В отличие от малорастворимой кислой соли натрия NaHCO_3 , гидрокарбонат калия KHCO_3 хорошо растворим в воде, поэтому карбонат калия или поташ K_2CO_3 получают действием углекислого газа на раствор гидроксида калия. Поташ используют в производстве стекла и жидкого мыла.

Литий – единственный щелочной металл, для которого не получен гидрокарбонат. Причина этого явления в очень маленьком радиусе иона лития, который не позволяет ему удерживать довольно крупный ион HCO_3^- .

12.4.4. Биологическая роль щелочных металлов

Сходство электронного строения ионов щелочных металлов и физико-химических свойств их соединений определяет и близость их действия

на биологические процессы. Различия же в электронной структуре обуславливают их разную биологическую роль. На этой основе можно прогнозировать поведение щелочных металлов в живых организмах.

Щелочные металлы в виде различных соединений входят в состав тканей животных и человека. Натрий и калий – жизненно необходимые элементы, постоянно содержатся в организме, участвуют в обмене веществ. Литий, рубидий, цезий также постоянно содержатся в организме, однако физиологическая и биохимическая роль их мало выяснена. Их можно отнести к примесным микроэлементам. В организме человека щелочные металлы находятся в виде катиона Me^+ . Натрий и литий накапливаются во внеклеточной жидкости; калий, рубидий и цезий – во внутриклеточной. Близость натрия и лития обуславливает их взаимозамещаемость в организме. В связи с этим при избыточном введении ионов натрия и лития в организм, они способны эквивалентно замещать друг друга. На этом основано введение хлорида натрия при отравлении солями лития. Рубидий, цезий близки к калию, поэтому в живых организмах ведут себя сходным образом. При отравлении солями рубидия в организм вводят соли калия. Натрий и калий – антагонисты. Антагонизм – явление уменьшения или снижения активности какого-либо вещества в присутствии другого. При увеличении количества натрия в организме усиливается выведение калия почками, т. е. наступает гипокалиемия.

Литий – микроэлемент, его содержание в организме человека около 70 мг. Соединения лития у высших животных концентрируются в печени, почках, селезенке, легких, крови, молоке. Максимальное количество лития найдено в мышцах человека. Биологическая роль лития как микроэлемента пока до конца не выяснена. Литий из щелочных металлов наиболее токсичен. Препарат Li_2CO_3 используют в медицине для лечения маниакально-депрессивного психоза. При длительном воздействии препарат нарушает функции почек и ЦНС. Поэтому повышенное содержание лития в крови и моче считают признаком нарушения функции почек. Кроме того, значительный размер катиона приводит к замещению литием магния в Mg-зависимых ферментах, например, ферментах гликолиза.

Натрий относится к жизненно необходимым элементам. Из общего содержания в организме человека 44% натрия находится во внеклеточной жидкости, 9% – внутриклеточной. Остальное количество натрия находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона натрия в организме. В организме взрослого человека содержится около 100 г натрия. Na^+ является основным межклеточным катионом, регулирующим электролитный гомеостаз, деятельность натриевых насосов, перенос через биомембра-

ны аминокислот, сахаров, анионов разной природы; поддерживающим осмотическое давление и рН среды, перенос в крови CO_2 (в виде бикарбоната), гидратацию белков, растворимость органических кислот. Избыток натрия в пище вызывает перегрузку систем электролитного гомеостаза и обезвоживание тканей организма. Клинически это проявляется развитием, в частности, артериальной гипертонии.

Около 40% натрия, содержащегося в костной ткани, участвует в обменных процессах и благодаря этому скелет является либо донором, либо акцептором ионов натрия, что способствует поддержанию постоянства концентрации ионов натрия во внеклеточной жидкости. Натрий – основной внеклеточный ион. В организме человека натрий находится в виде его растворимых солей, главным образом: хлорид натрия – NaCl , ортофосфат натрия – Na_3PO_4 , гидрокарбонат натрия – NaHCO_3 . Натрий распределен по всему организму: в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозге

Калий относится к жизненно необходимым элементам. Является основным внутриклеточным катионом. Из общего количества калия, содержащегося в организме, 98% находится внутри клеток и лишь около 2% – во внеклеточной жидкости. Калий распространен по всему организму. Его топография: печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг и т. д. В организме взрослого человека содержится около 140 г калия. K^+ является важнейшим внутриклеточным катионом. Он необходим для поддержания нервно-мышечной возбудимости, внутриклеточного осмотического давления и рН, обеспечения сокращения мышц и проницаемости мембран клеток. Внеклеточный K^+ стимулирует работу натриевого насоса. В натрий-калиевом насосе при некоторых физиологических процессах ионы K^+ могут замещаться Rb^+ и Cs^+ . Значительные количества последнего элемента могут появляться в организме после радиоактивного облучения. По реакционной способности калий сходен с Na^+ .

Na и K – два основных металла, обеспечивающие электролитный гомеостаз. Оба элемента в живых организмах определяют осмотическое давление по обе стороны мембраны клеток и являются положительными противоионами для отрицательных анионов (Cl^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- и органических). В норме у человека соотношение ионов Na^+/K^+ в крови колеблется около 1,5. Снижение концентрации K^+ в цельной крови и повышение в плазме связаны с нарушением проницаемости внешней мембраны клеток, обычно непроницаемой для K^+ , либо с нарушениями деятельности Na^+/K^+ обменивающего насоса на внутренней мембране митохондрий. В нервных клетках такое нарушение работы этого насоса сопровождается нарушением мембранного потенциала нейронов и проведения по ним нервных импульсов.

Изменения содержания ионов щелочных металлов отмечаются при многих неврологических заболеваниях; описано развитие гиперкалиемии при парестезиях, параличах и т.д. Гипернатриемия сопровождается повышением артериального давления, причем одновременное потребление продуктов с высоким содержанием калия (помидоров, апельсинов, шпината, бананов) значительно снижает вероятность развития инсульта. По данным Гарвардской школы здравоохранения, проводившей наблюдения над 44 тысячами американцев, такое снижение достигает 38%. Однако калий полезен лишь в умеренных дозах; его избыток в крови особенно часто наблюдается при заболеваниях почек. Длительное нарушение нормального соотношения Na^+/K^+ приводит к сердечнососудистым заболеваниям.

Рубидий и цезий являются полными аналогами калия. Рубидий также накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах замещать эквивалентное количество калия.

Имеются данные, что франций способен избирательно накапливаться в опухолях на самых ранних стадиях их развития. Эти наблюдения могут оказаться полезными при диагностике онкологических заболеваний.

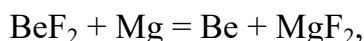
12.5. Характеристика элементов главной подгруппы II группы

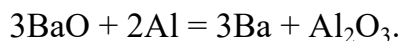
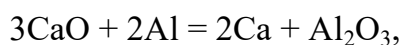
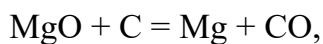
Главную подгруппу II группы Периодической системы элементов составляют бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне два s-электрона. В химических реакциях атомы элементов подгруппы легко отдают оба электрона внешнего энергетического уровня и образуют соединения, в которых степень окисления элемента равна +2. Все элементы этой подгруппы относятся к металлам. Кальций, стронций, барий и радий называются щелочноземельными металлами.

В свободном состоянии эти металлы в природе не встречаются. К числу наиболее распространенных элементов относятся кальций и магний. Основными кальцийсодержащими минералами являются кальцит CaCO_3 (его разновидности – известняк, мел, мрамор), ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорит CaF_2 и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Магний входит в состав минералов магнезита MgCO_3 , доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соединения магния в больших количествах содержатся в морской воде.

12.5.1. Получение металлов

Металлы этой подгруппы получают электролизом расплавов их хлоридов или термическим восстановлением их соединений:





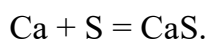
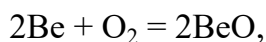
Радий получают в виде сплава с ртутью электролизом водного раствора RaCl_2 с ртутным катодом.

12.5.2. Физические и химические свойства металлов

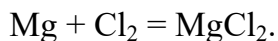
Бериллий, магний, кальций, барий и радий – металлы серебристо-белого цвета. Стронций имеет золотистый цвет. Эти металлы легкие, особенно низкие плотности имеют кальций, магний, бериллий. Радий является радиоактивным химическим элементом.

Щелочноземельные элементы – химически активные металлы. Они являются сильными восстановителями. Из металлов этой подгруппы несколько менее активен бериллий, что обусловлено образованием на поверхности этого металла защитной оксидной пленки.

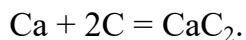
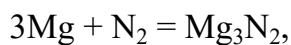
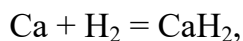
Бериллий и магний реагируют с кислородом и серой при нагревании, остальные металлы – при обычных условиях:



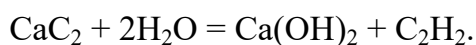
Легко реагируют с галогенами:



При нагревании реагируют с водородом, азотом, углеродом, кремнием и другими неметаллами:

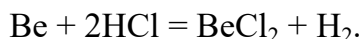


Карбид кальция CaC_2 – бесцветное кристаллическое вещество. Технический карбид, содержащий различные примеси, может иметь цвет серый, коричневый и даже черный. Карбид кальция разлагается водой с образованием газа ацетилена C_2H_2 – важного продукта химической промышленности:

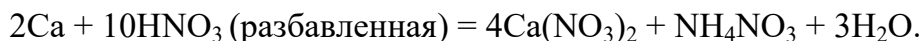


Расплавленные металлы могут соединяться с другими металлами, образуя интерметаллические соединения, например CaSn_3 , Ca_2Sn .

Взаимодействуют с хлороводородной и разбавленной серной кислотами с выделением водорода:

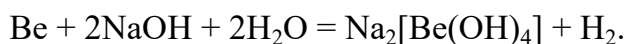


Разбавленную азотную кислоту металлы восстанавливают главным образом до аммиака или нитрата аммония:



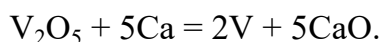
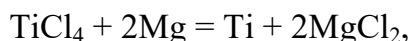
В концентрированных азотной и серной кислотах (без нагревания) бериллий пассивирует, остальные металлы реагируют с этими кислотами.

Бериллий взаимодействует с водными растворами щелочей с образованием комплексной соли и выделением водорода:

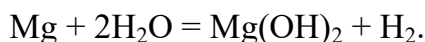


Магний и щелочноземельные металлы с щелочами не реагируют.

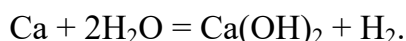
Магний и щелочноземельные металлы могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:



Бериллий с водой не взаимодействует, т.к. реакции препятствует защитная пленка оксида на поверхности металла. Магний реагирует с водой при нагревании:



Остальные металлы активно взаимодействуют с водой при обычных условиях:



12.5.3. Биологическая роль металлов

Магний содержится в тканях животных и растений (хлорофилл), является кофактором многих ферментативных реакций, необходим при синтезе АТФ, участвует в передаче нервных импульсов, активно применяется в медицине (бишофитотерапия и др.).

Кальций – распространенный макроэлемент в организме растений, животных и человека. В организме человека и других позвоночных большая его часть находится в скелете и зубах. В костях кальций содержится в виде гидроксиапатита. Из различных форм карбоната кальция (извести) состоят «скелеты» большинства групп беспозвоночных (губки, коралловые полипы, моллюски и др.). Ионы кальция участвуют в процессах свертыва-

ния крови, а также служат одним из универсальных вторичных посредников внутри клеток и регулируют самые разные внутриклеточные процессы – мышечное сокращение, экзоцитоз, в том числе секрецию гормонов и нейромедиаторов.

Стронций может замещать кальций в природных тканях, так как схож с ним по свойствам. В организме человека масса стронция составляет около 1% от массы кальция.

На данный момент о биологической роли бериллия, бария и радия ничего не известно. Все соединения бария и бериллия ядовиты. Радий чрезвычайно радиотоксичен. В организме он ведёт себя подобно кальцию – около 80% поступившего в организм радия накапливается в костной ткани. Большие концентрации радия вызывают остеопороз, самопроизвольные переломы костей и злокачественные опухоли костей и кроветворной ткани. Опасность представляет также радон – газообразный радиоактивный продукт распада радия.

12.6. Характеристика элементов главной подгруппы III группы на примере алюминия

Алюминий – основной представитель металлов главной подгруппы III группы Периодической системы. Свойства его аналогов – галлия, индия и таллия, напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и могут проявлять степень окисления +3. С увеличением атомной массы усиливается металлический характер элементов. Бор – неметалл, остальные элементы (подгруппа алюминия) – металлы. Бор значительно отличается по свойствам от остальных элементов и больше похож на углерод и кремний. Остальные элементы – легкоплавкие металлы, In и Tl – чрезвычайно мягкие.

Все элементы группы трехвалентны, но с увеличением атомного номера более характерной становится валентность 1 (Tl преимущественно одновалентен). В ряду B–Al–Ga–In–Tl уменьшается кислотность и увеличивается основность гидроксидов $R(OH)_3$. H_3BO_3 – кислота, $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ – амфотерные основания, $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ – типичные основания, $TlOH$ – сильное основание.

Алюминий находится в главной подгруппе III группы периодической системы. На внешнем энергетическом уровне атома алюминия имеются свободные p-орбитали, что позволяет ему переходить в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атом алюминия образует три ковалентные связи или полностью отдает три валентных электрона, проявляя степень окисления +3.

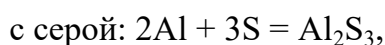
Алюминий является самым распространенным металлом на Земле: его массовая доля в земной коре составляет 8,8%. Основная масса природ-

ного алюминия входит в состав алюмосиликатов – веществ, главными компонентами которых являются оксиды кремния и алюминия.

Алюминий – легкий металл серебристо-белого цвета, плавится при 600°C, очень пластичен, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в листы и фольгу. По электропроводности алюминий уступает лишь серебру и меди. Из алюминия делают провода, краски «под серебро».

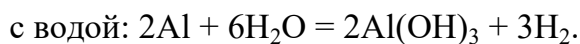
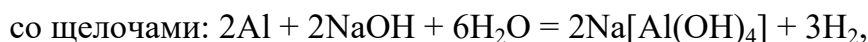
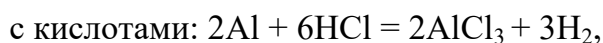
12.6.1. Химические свойства алюминия

Взаимодействие с простыми веществами:



С водородом алюминий непосредственно не реагирует, но его гидрид AlH_3 получен косвенным путем.

Взаимодействие со сложными веществами:

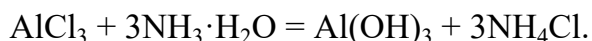


12.6.2. Свойства оксида и гидроксида алюминия

Оксид алюминия или глинозем, Al_2O_3 представляет собой белый порошок. Оксид алюминия можно получить, сжигая металл или прокаливая гидроксид алюминия:

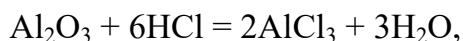


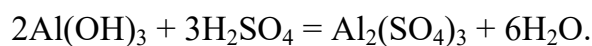
Оксид алюминия практически не растворяется в воде. Соответствующий этому оксиду гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают действием гидроксида аммония или растворов щелочей, взятых в недостатке, на растворы солей алюминия:



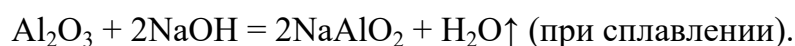
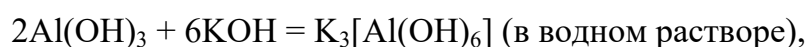
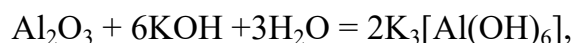
Оксид и гидроксид алюминия являются амфотерными, т.е. проявляют как основные, так и кислотные свойства.

Основные свойства:





Кислотные свойства:



12.6.3. Получение и применение алюминия

Алюминий получают электролитическим методом. Он не может быть выделен из водных растворов солей, т.к. является очень активным металлом. Поэтому основным промышленным методом получения металлического алюминия является электролиз расплава, содержащего оксид алюминия и криолит.

Металлический алюминий широко используется в промышленности, по объему производства занимает второе место после железа. Основная масса алюминия идет на изготовление сплавов:

дуралюмин – сплав алюминия, содержащий медь и небольшое количество магния, марганца и других компонентов. Дуралюмины – легкие прочные и коррозионностойкие сплавы. Используют в авиа- и машиностроении;

магналин – сплав алюминия с магнием. Используют в авиа- и машиностроении, в строительстве. Стоек к коррозии в морской воде, поэтому его применяют в судостроении;

силумин – сплав алюминия, содержащий кремний. Хорошо подвергается литью. Этот сплав используют в автомобиле-, авиа- и машиностроении, производстве точных приборов.

12.6.4. Биологическая роль алюминия

По содержанию в организме человека ($10^{-5}\%$) алюминий относится к примесным микроэлементам. Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека.

Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора. Алюминий оказывает воздействие на ферментативные процессы. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении. Имеются данные, что алюминий может катализировать реакцию трансаминирования.

Галлий – примесный микроэлемент (содержание в организме человека 10^{-6} - $10^{-5}\%$). Биологическая роль галлия в живых организмах почти не выяснена.

Таллий относится к весьма токсичным элементам. Ион таллия склонен подобно Ag^+ образовывать прочные соединения с серосодержащими лигандами. Вследствие этого он очень токсичен, так как подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы $-\text{SH}$. Даже весьма незначительные количества соединений Tl^+ при попадании в организм вызывают выпадение волос.

Вследствие близости радиусов K^+ и Tl^+ они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Ионы таллия и калия являются синергистами. Этим объясняется тот факт, что ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активируются не только ионами калия, но и ионами таллия (ион таллия замещает ион калия в каталитическом центре ферментов). Синергизм таллия и калия проявляется и в том, что подобно ионам калия ионы таллия накапливаются в эритроцитах. В качестве противоядия при отравлении ионами таллия используют серосодержащий лиганд – аминокислоту цистин.

12.7. Переходные металлы

Переходные металлы (переходные элементы) – элементы побочных подгрупп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях. В общем виде электронное строение переходных элементов можно представить следующим образом: $(n-1)d^x ns^y$. На ns орбитали содержится один или два электрона, остальные валентные электроны находятся на $(n-1)d$ орбитали. Поскольку число валентных электронов заметно меньше числа орбиталей, то простые вещества, образованные переходными элементами, являются металлами.

Все переходные металлы обладают следующими свойствами:

- небольшие значения электроотрицательности;
- переменные степени окисления. Почти для всех d-элементов, в атомах которых на внешнем ns подуровне находятся 2 валентных электрона, известна степень окисления +2;
- начиная с d-элементов III группы, элементы в низшей степени окисления образуют соединения, которые проявляют основные свойства, в высшей – кислотные, в промежуточной – амфотерные (табл. 13);
- для всех переходных элементов характерно образование комплексных соединений.

Свойства гидроксидов марганца

Формула соединения	Характер соединения
$Mn(OH)_2$	Основание средней силы
$Mn(OH)_3$	Слабое основание
$Mn(OH)_4$	Амфотерный гидроксид
H_2MnO_4	Сильная кислота
$HMnO_4$	Очень сильная кислота

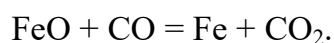
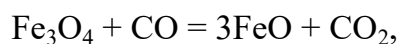
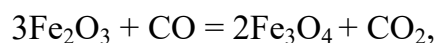
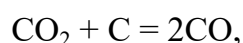
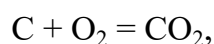
12.7.1. Железо

В периодической системе железо находится в четвертом периоде, в побочной подгруппе VIII группы. Порядковый номер 26, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3d^6 4s^2$. Валентные электроны у атома железа находятся на последнем ($4s^2$) и предпоследнем ($3d^6$) электронном слое. В химических реакциях железо может отдавать эти электроны и проявлять степени окисления 0, +2, +3 и, иногда, +6.

Железо является вторым по распространенности металлом в природе (после алюминия). Наиболее важные природные соединения: $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ – бурый железняк; Fe_2O_3 – красный железняк; Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) – магнитный железняк; FeS_2 – железный колчедан (пирит). Соединения железа входят в состав живых организмов.

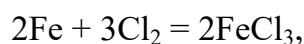
Железо – серебристо серый металл, обладает большой ковкостью, пластичностью и сильными магнитными свойствами. Плотность железа – $7,87 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1539°C .

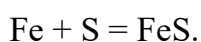
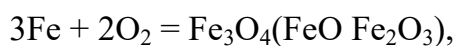
В промышленности железо получают восстановлением его из железных руд углеродом (коксом) и оксидом углерода (II) в доменных печах. Химизм доменного процесса следующий:



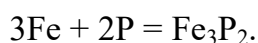
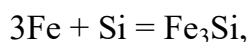
Химические свойства железа

В реакциях железо является восстановителем. Однако при обычной температуре оно не взаимодействует даже с самыми активными окислителями (галогенами, кислородом, серой), но при нагревании становится активным и реагирует с ними:

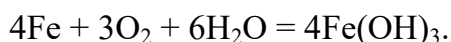




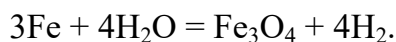
При очень высокой температуре железо реагирует с углеродом, кремнием и фосфором:



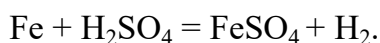
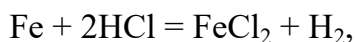
Во влажном воздухе железо быстро окисляется (корродирует):



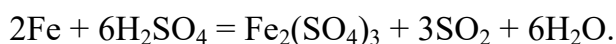
Железо находится в середине электрохимического ряда напряжений металлов, поэтому является металлом средней активности. Восстановительная способность у железа меньше, чем у щелочных, щелочноземельных металлов и у алюминия. Только при высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой:



Железо реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами, вытесняя из кислот водород:



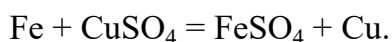
При обычной температуре железо не взаимодействует с концентрированными серной и азотной кислотой, так как пассивируется ими. При нагревании концентрированная H_2SO_4 окисляет железо до сульфата железа (III):



Разбавленная азотная кислота окисляет железо до нитрата железа (III):

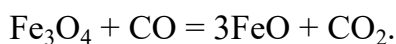


Из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:

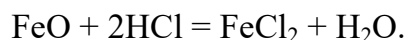


Оксиды и гидроксиды железа

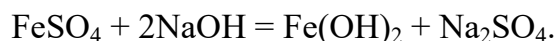
Оксид железа (II) FeO – черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Оксид железа (II) получают восстановлением оксида железа (II, III) оксидом углерода (II):



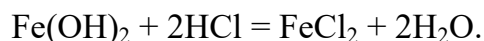
FeO – основной оксид, легко реагирует с кислотами, при этом образуются соли железа (II):



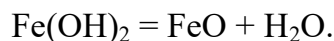
Гидроксид железа (II) Fe(OH)₂ – порошок белого цвета, не растворяется в воде. Получают его из солей железа (II) при взаимодействии их со щелочами:



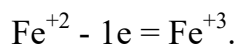
Fe(OH)₂ проявляет свойства основания, легко реагирует с кислотами:



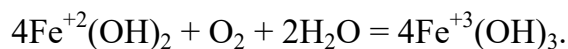
При нагревании Fe(OH)₂ разлагается:



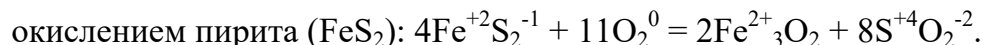
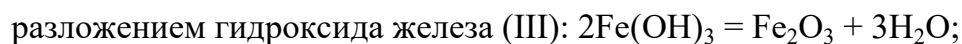
Соединения со степенью окисления железа +2 проявляют восстановительные свойства, так как ионы Fe²⁺ легко окисляются до Fe⁺³:



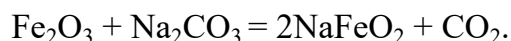
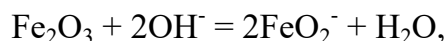
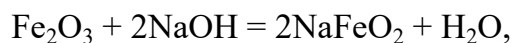
Так, свежеполученный зеленоватый осадок Fe(OH)₂ на воздухе очень быстро изменяет окраску – буреет. Изменение окраски объясняется окислением Fe(OH)₂ в Fe(OH)₃ кислородом воздуха:



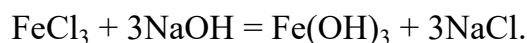
Оксид железа (III) Fe₂O₃ – порошок бурого цвета, не растворяется в воде. Fe₂O₃ получают:



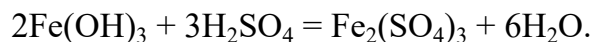
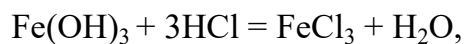
Fe₂O₃ проявляет амфотерные свойства: взаимодействует с твердыми щелочами NaOH и KOH и с карбонатами натрия и калия при высокой температуре с образованием ферритов:



Гидроксид железа (III) Fe(OH)₃ получают из солей железа (III) при взаимодействии их со щелочами:

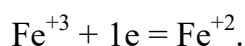


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ является более слабым основанием, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$, и проявляет амфотерные свойства (с преобладанием основных). При взаимодействии с разбавленными кислотами $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко образует соответствующие соли:

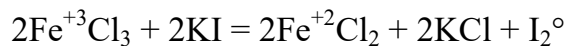


Реакции с концентрированными растворами щелочей протекают лишь при длительном нагревании.

Соединения железа со степенью окисления +3 проявляют окислительные свойства, так как под действием восстановителей Fe^{+3} превращается в Fe^{+2} :



Так, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ окисляет йодид калия до свободного йода:



Биологическая роль железа

Железо – это важнейший микроэлемент, принимающий участие в кроветворении, дыхании, окислительно-восстановительных реакциях и иммунобиологических процессах. Чрезвычайно важная роль железа в организме человека определяется тем, что железо входит в состав крови и более чем сотни ферментов.

Железо содержится в структуре ряда белков, и, прежде всего, гемоглобина, переносящего кислород из легких к клеткам, тканям и органам. Отдав клетке кислород, гемоглобин связывает углекислый газ. Таким образом, красные кровяные тельца, которые и содержат гемоглобин, «поставляют» в ткани кислород и избавляют их от углекислоты.

Присутствуя в другом белке миоглобине, железо служит для создания кислородного запаса в организме. Благодаря наличию этих запасов можно, к примеру, нырнуть в воду и в течение какого-то времени не дышать, используя собственные запасы кислорода, накопленные благодаря железу миоглобина. Железо входит в структуру цитохромов, которые участвуют в процессах накопления энергии, выделяющейся во время заключительных этапов биологического окисления.

Железо защищает органы от вредного воздействия токсичной перекиси водорода, продуцирующейся белыми кровяными клетками – лейкоцитами. Лейкоциты впрыскивают перекись водорода в чужеродный микроорганизм, найденный ими в тканях или крови, а затем «пожирают» уничтоженного «чужака». Так работает иммунная защита человеческого организма. И не было бы в этом ничего негативного, если бы избыток перекиси во-

дорода не вредил и собственным тканям организма. Избыток же перекиси водорода нейтрализуется специальным защитным ферментом – каталазой. В каталазе содержится железо, в присутствии которого молекулы перекиси водорода расщепляются на кислород и воду.

Взрослый человеческий организм содержит примерно 4 г железа. Более половины этой массы, около 2,5 г, приходится на гемоглобин. Некоторое количество железа хранится в человеческом организме в селезенке, печени, а также в костном мозге. Суточная потребность организма в железе составляет от 10 до 30 мг.

Замечено, что железодефицит встречается гораздо чаще, чем малое содержание других микроэлементов или витаминов. Иногда причиной нехватки железа становится длительное незаживающее кровотечение. В этом случае почти всегда назначаются железосодержащие лекарственные препараты. В большинстве случаев нехватка железа возникает из-за неправильного питания. Часто железодефицит наблюдается у женщин во время беременности. Развивающийся плод всё время требует много железа, а получает только из материнского организма. У девушки-подростка с началом менструаций возрастает вероятность возникновения железодефицитной анемии, которая усугубляется, если девушка не употребляет в пищу животного мяса.

При катастрофической нехватки железа появляются ярко выраженные симптомы анемии – деформация ногтевых пластин, когда ногти становятся вогнутыми и тонкими (койлонихия), бледность, физическая слабость как результат уменьшения мышечной силы. Другие симптомы нехватки железа в кратком перечислении таковы: атрофия кожи, шершавость и сухость кожи; болезненные трещины в уголках рта и трещины на коже пяток; ломкость, сухость волос и их интенсивное выпадение; сухость ротовой полости, доходящая до того, что пища с трудом продвигается по пищеводу; частые простуды.

Если все эти симптомы вызваны нехваткой железа, то говорят о сидеропеническом синдроме. Этому синдрому присуще определённое извращение вкуса. Часто пациенты употребляют в пищу странные «продукты» – почву, песок, бумагу, сырое мясо.

Содержание железа в избытке почти всегда осложняет протекание болезни Паркинсона и болезни Альцгеймера. Избыток железа провоцирует рак печени и кишечника. Часто на фоне избытка железа наблюдается возникновение ревматоидного артрита. Зафиксированные симптомы избытка железа похожи на признаки гепатита – кожа окрашивается в желтушный цвет, такими же становятся склеры, нёбо ротовой полости и язык, появляется зуд и увеличивается печень. Нарушается сердечный ритм, люди бледнеют и худеют. Появляется пигментация кожи в неожиданных местах – на ла-

донях, в подмышках, темнеют старые шрамы. Для постановки точного диагноза, подтверждающего, что именно избыток железа стал причиной появления таких симптомов, требуется проведение биохимического анализа крови.

Если оценивать по содержанию в 100 г продукта, то много железа, более 3 мг, содержится в говяжьей и свиной печени, в говяжьем языке, в кроличьем мясе и в мясе индейки, а также в овсяной и гречневой крупах, в фасоли. Во фруктово-ягодных культурах – в персиках и чернике.

А вот в каких продуктах содержится железо в относительно больших количествах, от 2 до 3 мг на 100 г продукта – в мясе домашней птицы и в говяжьем мясе, в мясе горбуши и скумбрии, в куриных яйцах, в манной крупе, в плодах груш, в яблоках, абрикосах и сливе.

Мало содержится железа, к примеру, в хлебе, выпеченном из муки высшего сорта, в картофеле, в молочных продуктах, в цитрусовых – мандаринах, апельсинах и лимонах.

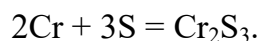
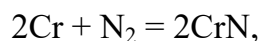
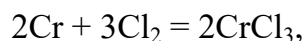
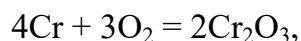
12.7.2. Хром

Хром находится в побочной подгруппе VI группы Периодической системы. Строение электронной оболочки хрома: $3d^54s^1$. Массовая доля хрома в земной коре составляет 0,02%. Важнейшими минералами, входящими в состав хромовых руд, являются хромит, или хромистый железняк, и его разновидности, в которых железо частично заменено на магний, а хром – на алюминий.

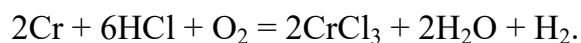
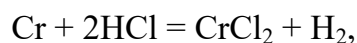
Хром – серебристо серый металл. Чистый хром достаточно пластичный, а технический самый твердый из всех металлов.

Химические свойства хрома

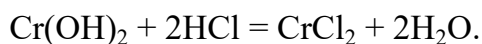
Хром химически малоактивен. В обычных условиях он реагирует только с фтором (из неметаллов), образуя смесь фторидов. При высоких температурах (выше 600 °С) взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом, кремнием, бором, серой, фосфором:



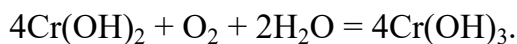
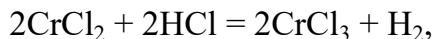
В азотной и концентрированной серной кислотах он пассивирует, покрываясь защитной оксидной пленкой. В хлороводородной и разбавленной серной кислотах растворяется, при этом, если кислота полностью освобождена от растворенного кислорода, получают соли хрома (II), а если реакция протекает на воздухе – соли хрома (III):



Оксид хрома (II) и гидроксид хрома (II) имеют основной характер.

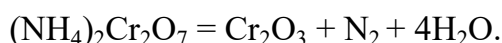
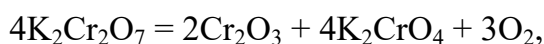
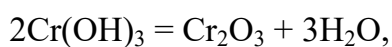


Соединения хрома (II) – сильные восстановители; переходят в соединения хрома (III) под действием кислорода воздуха.

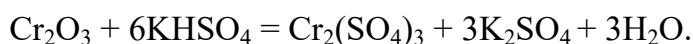
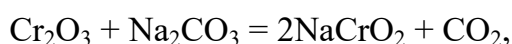
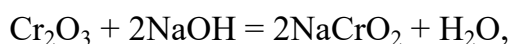


Соединения хрома

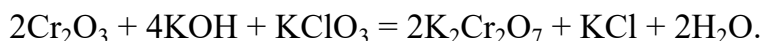
Оксид хрома Cr_2O_3 – зелёный, нерастворимый в воде порошок. Может быть получен при прокаливании гидроксида хрома (III) или дихроматов калия и аммония:



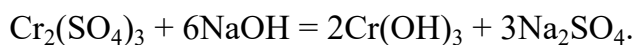
Амфотерный оксид. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислотными солями получаются соединения хрома со степенью окисления +3:



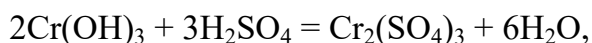
При сплавлении со смесью щёлочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления +6:



Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – нерастворимое в воде вещество зелёного цвета:



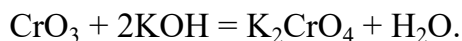
Обладает амфотерными свойствами – растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Оксид хрома CrO_3 – ярко-красные кристаллы, растворимые в воде. Получают из хромата (или дихромата) калия и концентрированной H_2SO_4 :



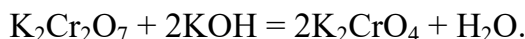
CrO_3 – кислотный оксид, со щелочами образует жёлтые хроматы CrO_4^{2-} :



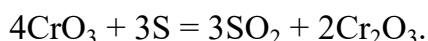
В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



Все соединения хрома (VI) – сильные окислители.



Биологическая роль хрома

Хром – один из биогенных элементов, входит в состав тканей растений и животных. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови.

В чистом виде хром довольно токсичен, металлическая пыль хрома раздражает ткани лёгких. Соединения Cr (III) вызывают дерматиты.

Соединения хрома в степени окисления +6 особо токсичны. Практически вся хромовая руда обрабатывается через преобразование в дихромат натрия. Другими источниками Cr (VI) являются CrO_3 и различные соли – хроматы и дихроматы. Соединения Cr (VI) используется при производстве нержавеющей стали, текстильных красок, консервантов дерева, для хромирования и пр. Cr^{+6} является признанным канцерогеном при вдыхании. На многих рабочих местах сотрудники подвержены воздействию Cr (VI), например, при гальваническом хромировании или сварке нержавеющей стали. Cr (VI) транспортируется в клетки человеческого организма с помощью сульфатного транспортного механизма благодаря своей близости к сульфатам и хроматам по структуре и заряду. Cr (VI), более часто встречающийся, не транспортируется в клетки.

Внутри клетки Cr (VI) переходит в метастабильный Cr (V), затем в Cr (III). Cr (III), присоединяясь к протеинам, создает гаптены, которые включают иммунную реакцию. После их появления чувствительность к хромю не пропадает. В этом случае даже контакт с текстильными изделиями, окрашенными хромсодержащими красками или с кожей, обработанной хромом, может вызвать раздражение кожи. Витамин С и другие агенты реагируют с хроматами и образуют Cr (III) внутри клетки.

Продукты Cr (VI) являются генотоксичными канцерогенами. Хроническое вдыхание соединений шестивалентного хрома увеличивает риск заболеваний носоглотки, рака лёгких (лёгкие особенно уязвимы из-за большого количества тонких капилляров). В России предельно допустимая концентрация хрома (VI) – 1,5 мкг/м³ (0,0015 мг/м³).

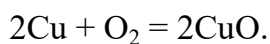
12.7.3. Медь

Медь находится в побочной подгруппе I группы Периодической системы. Строение электронных оболочек атомов элементов этой подгруппы выражается формулой $(n-1)d^{10}ns^1$. На внешнем энергетическом уровне атома находится один электрон, однако в образовании химических связей могут принимать участие и электроны с d-подуровня предпоследнего уровня. Поэтому медь может проявлять степени окисления 0, +1, +2, +3, наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2.

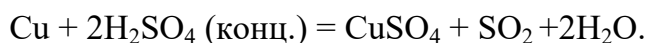
Медь – мягкий пластичный металл, имеет розово-красную окраску. Обладает высокой электрической проводимостью.

Химические свойства меди

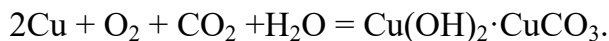
Медь – химически малоактивный металл. С кислородом реагирует только при нагревании:



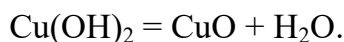
Не реагирует с водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами. Медь растворяется в кислотах, являющихся сильными окислителями:



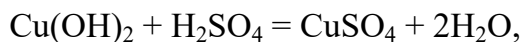
Во влажной атмосфере, содержащей диоксид углерода, поверхность меди обычно покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди:



Оксид меди (II) CuO – черное вещество, может быть получен из простых веществ или путем нагревания гидроксида меди (II):



Гидроксид меди (II) представляет собой малорастворимое в воде соединение голубого цвета. Легко растворяется в кислотах и при нагревании в концентрированных растворах щелочей, т.е. проявляет свойства амфотерного гидроксида:





Основная масса производимой меди используется в электротехнической промышленности. В больших количествах медь идет на производство сплавов.

Биологическая роль меди

Медь является необходимым элементом для всех высших растений и животных. В токе крови медь переносится главным образом белком церулоплазмином. После усваивания меди кишечником она транспортируется к печени с помощью альбумина.

Медь встречается в большом количестве ферментов, например, в цитохром-с-оксидазе, в содержащем медь и цинк ферменте супероксид дисмутазе, и в переносящем молекулярный кислород белке гемоцианине. В крови всех головоногих и большинства брюхоногих моллюсков и членистоногих медь входит в состав гемоцианина в виде имидазольного комплекса иона меди, роль, аналогичная роли порфиринового комплекса железа в молекуле белка гемоглобина в крови позвоночных животных.

Предполагается, что медь и цинк конкурируют друг с другом в процессе усваивания в пищеварительном тракте, поэтому избыток одного из этих элементов в пище может вызвать недостаток другого элемента. Здоровому взрослому человеку необходимо поступление меди в количестве 0,9 мг в день. При недостатке меди в хондро- и остеобластах снижается активность ферментных систем и замедляется белковый обмен, в результате замедляется и нарушается рост костных тканей.

Некоторые соединения меди могут быть токсичны при превышении ПДК в пище и воде. Содержание меди в питьевой воде не должно превышать 1 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01), однако недостаток меди в питьевой воде также нежелателен. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) сформулировала в 1998 году это правило так: «Риски для здоровья человека от недостатка меди в организме многократно выше, чем риски от её избытка».

Бактерицидные свойства меди и её сплавов известны человеку давно. В 2008 году после длительных исследований Федеральное Агентство по Охране Окружающей Среды США (US EPA) официально присвоило меди и нескольким сплавам меди статус веществ с бактерицидной поверхностью. Особенно выражено бактерицидное действие поверхностей из меди (и её сплавов) проявляется в отношении метициллин-устойчивого штамма стафилококка золотистого, известного как «супермикроб» MRSA. Летом 2009 установлена роль меди и сплавов меди в инактивировании вируса гриппа А/Н1N1 (т.н. «свиной грипп»).

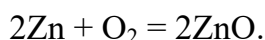
12.7.4. Цинк

Цинк находится в побочной подгруппе II группы. Атомы элементов этой подгруппы имеют электронную оболочку $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$. Проявляет в соединениях степень окисления +2.

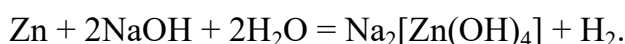
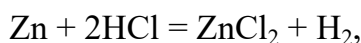
Цинк – серебристо-белый металл. Обладает хорошей электро- и теплопроводимостью. На воздухе цинк покрывается защитной пленкой оксидов и гидроксидов, которая ослабляет его металлический блеск.

Химические свойства цинка

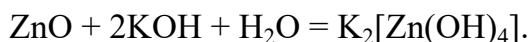
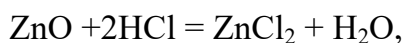
Цинк – химически активный металл. При нагревании легко взаимодействует с неметаллами (серой, хлором, кислородом):



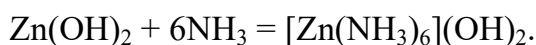
Растворяется в разбавленных и концентрированных кислотах HCl, H₂SO₄, HNO₃ и в водных растворах щелочей:



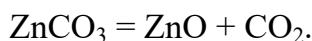
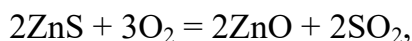
Оксид цинка ZnO – белое вещество, практически нерастворимое в воде. Оксид и гидроксид цинка являются амфотерными соединениями; они реагируют с кислотами и щелочами:



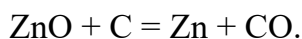
Гидроксид цинка Zn(OH)₂ растворяется в водном растворе аммиака, образуя комплексное соединение:



При получении цинка его руды подвергают обжигу:



Далее оксид цинка восстанавливают углем:



Для получения более чистого металла оксид цинка растворяют в серной кислоте и выделяют электролизом.

Биологическая роль цинка

Цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg – микроэлементы. В организме взрослого человека содержится 1,8 г Zn, 50 мг Cd, 13 мг Hg. Кадмий и ртуть –

примесные элементы. Около 70% ртути сосредоточено в жировой и мышечной тканях. Кадмий локализуется на 30% в почках, остальное – в печени, легких, поджелудочной железе.

Цинк – необходимый элемент всех растений и животных. В организме взрослого человека больше всего цинка в мышцах (65%) и костях (20%). Остальное количество приходится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка в предстательной железе. Цинк не проявляет переменной валентности. Видимо, поэтому его биокомплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса электронов. Ион Zn^{+2} входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков. Одним из наиболее изученных является бионеорганический комплекс цинка – фермент карбоангидраза ($M = 30000$), состоящий примерно из 260 аминокислотных остатков. Цинк не входит в состав дипептидаз – ферментов, катализирующих гидролиз дипептидов (веществ, состоящих из 2 аминокислот). Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином – гормоном, регулирующим содержание сахара в крови. Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами: мясными, молочными, яйцами. При недостатке цинка в растениях нарушаются белковый и углеводный обмен, тормозится синтез хлорофилла и витаминов. Дефицит цинка устраняется при использовании цинксодержащих удобрений.

Токсичность соединений ПВ группы увеличивается от цинка к ртути. Водорастворимые соединения оказывают раздражающее действие на кожу, при попадании внутрь организма вызывают отравление. Токсичны и сами металлы – при вдыхании паров цинка (воздуха цинковых производств) появляется «металлическая» лихорадка. Отравление парами ртути в Средние века получило название «болезнь сумасшедшего шляпочника». Содержание ртути в пищевых продуктах (в морских, как в Японии) приводит к болезни миномата. Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов. Например, сулема вызывает изменение размеров, осмотическую хрупкость и снижение деформируемости эритроцитов, которая необходима для их продвижения по капиллярам. Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате его присоединения к ДНК нарушается ее функционирование. Хроническая интоксикация кадмием и ртутью может нарушить минерализацию костей. Токсичные элементы могут замещать кальций. Это приводит к образованию апатита несовершенной структуры вследствие искажения параметров кристаллического компонента костной ткани. В результате снижается прочность костей.

Использование соединений цинка и ртути в медицине основано на их вяжущем, прижигающем и антисептическом действии. В качестве глазных капель применяют 0,25% водный раствор сульфата цинка $ZnSO_4$. В стоматологии хлорид цинка используют для прижигания папиллом, для лечения воспаленных слизистых оболочек. Применяется также оксид цинка ZnO .

Хлорид ртути (II) (сулема) очень ядовит, и его водные растворы при больших разбавлениях (1:1000) применяются для дезинфекции. Для лечения кожных и венерических заболеваний применяют мази, содержащие оксид ртути (II) HgO и сульфид ртути (II) HgS . Хлорид ртути (I) (каломель) плохо растворяется в воде и поэтому мало ядовит. Эту соль применяют в ветеринарии как слабительное средство.

Ртуть при обычных условиях – жидкий металл, который способен растворять другие металлы. При этом образуются твердые сплавы – амальгамы. В стоматологии для пломбирования зубов издавна применяли амальгамы серебра и кадмия. Они химически инертны, легко размягчаются при нагревании и поэтому легко формуются.

Источники ультрафиолетового света – ртутнокварцевые лампы медицинского назначения содержат газообразную ртуть (пары). При облучении светом этих ламп больничных помещений уничтожаются микроорганизмы, содержащиеся в воздухе. С помощью ультрафиолетовых лучей лечат различные кожные заболевания.

Таким образом, по характеру функционирования и воздействия на организм металлы ПВ группы можно разделить на жизненно необходимый элемент Zn и токсичные примесные элементы Cd и Hg .

Цинк используют для производства сплавов. Цинком покрывают стальные и чугунные изделия для защиты их от коррозии.

12.8. Понятие о сплавах

Характерной особенностью металлов является их способность образовывать друг с другом или с неметаллами сплавы. Чтобы получить сплав, смесь металлов обычно подвергают плавлению, а затем охлаждают с различной скоростью, которая определяется природой компонентов и изменением характера их взаимодействия в зависимости от температуры. Иногда сплавы получают спеканием тонких порошков металлов, не прибегая к плавлению (порошковая металлургия). Итак, сплавы – это продукты химического взаимодействия металлов.

Кристаллическая структура сплавов во многом подобна чистым металлам, которые, взаимодействуя друг с другом при плавлении и последующей кристаллизации, образуют:

- химические соединения, называемые интерметаллидами;
- твердые растворы;
- механическую смесь кристаллов компонентов.

Тот или иной тип взаимодействия определяется соотношением энергии взаимодействия разнородных и однородных частиц системы, то есть соотношением энергий взаимодействия атомов в чистых металлах и сплавах.

Современная техника использует огромное число сплавов, причем в подавляющем большинстве случаев они состоят не из двух, а из трех, четырех и большего числа металлов. Свойства сплавов часто резко отличаются от свойств индивидуальных металлов, которыми они образованы. Так, сплав, содержащий 50% висмута, 25% свинца, 12,5% олова и 12,5% кадмия, плавится всего при 60,5°C, в то время как компоненты сплава имеют соответственно температуры плавления 271, 327, 232 и 321 градус Цельсия. Твердость оловянной бронзы (90% меди и 10% олова) втрое больше, чем у чистой меди, а коэффициент линейного расширения сплавов железа и никеля в 10 раз меньше, чем у чистых компонентов.

Однако некоторые примеси ухудшают качество металлов и сплавов. Известно, например, что чугун (сплав железа и углерода) не обладает той прочностью и твердостью, которые характерны для стали. Помимо углерода, на свойства стали влияют добавки серы и фосфора, увеличивающие ее хрупкость.

Среди свойств сплавов наиболее важными для практического применения являются жаропрочность, коррозионная стойкость, механическая прочность и др. Для авиации большое значение имеют легкие сплавы на основе магния, титана или алюминия, для металлообрабатывающей промышленности – специальные сплавы, содержащие вольфрам, кобальт, никель. В электронной технике применяют сплавы, основным компонентом которых является медь. Сверхмощные магниты удалось получить, используя продукты взаимодействия кобальта, самария и других редкоземельных элементов, а сверхпроводящие при низких температурах сплавы – на основе интерметаллидов, образуемых ниобием с оловом и др.

12.9. Биологическая роль химических элементов и минеральных веществ

Минеральные вещества (минералы) – природные вещества, приблизительно однородные по химическому составу и физическим свойствам, входящие в состав горных пород, руд, метеоритов (от латинского *minera* – руда).

Минеральные вещества наряду с белками, жирами, углеводами и витаминами являются жизненно важными компонентами пищи человека, необходимыми для построения структур живых тканей и осуществления биохимических и физиологических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности организма. Минеральные вещества участвуют в важнейших обменных процессах организма: водно-солевом и кислотно-щелочном. Многие ферментативные процессы в организме невозможны без участия тех или иных минеральных веществ.

Организм человека получает эти элементы из окружающей среды, пищи и воды. Количественное содержание того или иного химического элемента в организме определяется его содержанием во внешней среде, а также свойствами самого элемента, с учетом растворимости его соединений.

Впервые научные основы учения о микроэлементах в нашей стране обосновал В.И. Вернадский (1960). Фундаментальные исследования проведены А.П. Виноградовым (1957) – основоположником учения о биогеохимических провинциях биосферы и их роли в возникновении эндемических заболеваний человека и животных и В.В. Ковальским (1974) – основоположником геохимической экологии и биогеографии химических элементов.

В настоящее время из 92 встречающихся в природе элементов 81 химический элемент обнаружен в организме человека. Минеральные вещества составляют значительную часть человеческого тела по массе (в среднем, в организме около 3 кг золы). В костях минеральные вещества представлены в виде кристаллов, в мягких тканях – в виде истинного либо коллоидного раствора в соединении главным образом с белками. Для наглядности можно привести такой пример: в организме взрослого человека содержится около 1 кг кальция, 0,5 кг фосфора, по 150 г калия, натрия и хлора, 25 г магния, 4 г железа.

Классификация химических элементов по их биологической значимости. Все химические элементы можно разбить на группы:

12 структурных элементов: углерод, кислород, водород, азот, кальций, магний, натрий, калий, сера, фосфор, фтор и хлор.

15 эссенциальных (жизненно необходимых) элементов: железо, йод, медь, цинк, кобальт, хром, молибден, никель, ванадий, селен, марганец, мышьяк, фтор, кремний, литий.

2 условно-необходимых элемента: бор и бром.

4 элемента являются серьезными «кандидатами на необходимость»: кадмий, свинец, алюминий и рубидий.

Остальные 48 элементов менее значимы для организма.

Классификация химических элементов, основанная на количественной оценке их содержания в организме человека Традиционно все минеральные вещества делят на две группы по содержанию их в организме человека.

Макроэлементы содержатся в организме в больших количествах, от нескольких грамм до сотен грамм. Входят в состав основных тканей – костей, крови, мышц. К макроэлементам относятся: натрий, калий, кальций, фосфор, железо, магний, хлор, сера.

Концентрация микроэлементов в организме невелика. Их содержание измеряется миллиграммами или микрограммами. Микроэлементы – это те минералы, оцениваемая диетическая потребность которых обычно менее чем 1 мкг/г и часто менее чем 50 нг/г рациона для лабораторных животных и человека.

Несмотря на малую потребность, эти элементы входят в состав ферментных систем как коферменты (активаторы и катализаторы биохимических процессов). В группу микроэлементов входят: цинк, йод, фтор, кремний, хром, медь, марганец, кобальт, молибден, никель, бор, бром, мышьяк, свинец, олово, литий, кадмий, ванадий и другие вещества.

Минеральные вещества не обладают энергетической ценностью, как белки, жиры и углеводы. Однако без них жизнь человека невозможна. Так же, как и при недостатке основных пищевых веществ или витаминов, при дефиците минеральных веществ в организме человека возникают специфические нарушения, приводящие к характерным заболеваниям. Микроэлементы и витамины в некотором смысле даже более важны, чем питательные вещества, ибо без них последние не будут правильно усваиваться организмом.

Особенно важны минеральные вещества детям, в период интенсивного роста костей, мышц, внутренних органов. Естественно, беременные женщины и кормящие матери нуждаются в повышенном потреблении минеральных веществ. С возрастом потребность в минеральных веществах снижается.

Влияние микро- и макроэлементов на жизнедеятельность животных и человека активно изучается и в медицинских целях. Любая патология, любое отклонение в здоровье биологического организма сопровождается либо дефицитом жизненно необходимых (эссенциальных) элементов, либо избытком как эссенциальных, так и токсичных микроэлементов. Такой дисбаланс макро- и микроэлементов получил объединяющее название «микроэлементозы».

Химические вещества при всей своей важности и необходимости для организма человека способны оказывать и отрицательное влияние на расте-

ния, животных и человека, если концентрация их доступных форм превышает определенные пределы. Кадмий, олово, свинец и рубидий считаются условно необходимыми, т.к. они, по всей видимости, не очень важны для растений и животных и опасны для здоровья человека даже при относительно низких концентрациях. Биологическая роль некоторых микроэлементов в настоящее время не достаточно изучена.

Необходимо помнить об определенных предосторожностях при употреблении минеральных комплексов (как лекарственных препаратов, так и биологически активных добавок к пище). Передозировка одного минерального вещества может привести к функциональным нарушениям и повышенному выделению другого минерального вещества. Возможно и развитие нежелательных побочных эффектов. Например, избыток цинка ведет к снижению уровня холестеринсодержащих липидов высокой плотности («хорошего» холестерина). Избыток кальция может привести к недостатку фосфора, и наоборот. Избыток молибдена уменьшает содержание меди. Некоторые микроэлементы (селен, хром, медь) в избыточных дозах токсичны. Особенно это относится к солям многих металлов. При потреблении минеральных веществ, следует строго придерживаться медицинских рекомендаций.

В последние годы выделяют отдельно действие на организм человека тяжелых металлов. Тяжелые металлы – это группа химических элементов с относительной атомной массой более 40. Появление в литературе термина «тяжелые металлы» связано с проявлением токсичности некоторых металлов и опасности их для живых организмов. Однако в группу тяжелых вошли и некоторые микроэлементы, жизненная необходимость и широкий спектр биологического действия которых неопровержимо доказаны. Тяжелые металлы – это свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром. В последние годы все сильнее подтверждается важная биологическая роль большинства тяжелых металлов. Многочисленными исследованиями установлено, что влияние металлов весьма разнообразно и зависит от содержания их в окружающей среде и степени нуждаемости в них микроорганизмов, растений, животных и человека. Влияние тяжелых металлов на живые организмы весьма разнообразно. Это обусловлено, во-первых, химическими особенностями металлов, во-вторых, отношением к ним организмов и, в-третьих, условиями окружающей среды.

Вопросы для самоконтроля

1. Восстановительные свойства металлов наиболее точно характеризует: а. потенциал ионизации; б. электродный потенциал; в. атомный номер; г. Электроотрицательность.

2. Какой из металлов встречается в земной коре в чистом виде: свинец, медь, натрий, железо?

3. Какие металлы являются амфотерными: Li, Na, K; Mg, Ca, Ba; Zn, Al, Cr; Hg, Ag, Ni?
4. Как изменяются металлические свойства в ряду элементов Be, Mg, Ca, Sr, Ba?
5. Какие восстановители используют для восстановления металлов из их оксидов: C, CO₂, H₂; CO, H₂, Al; Mg, CO₂, H₂; Fe, Zn, Sn?
6. Какой процесс называют пирометаллургией?
7. Какие металлы относятся к цветным?
8. Каким уравнением описывается взаимодействие алюминия с раствором гидроксида натрия?
9. Каким уравнением описывается атмосферная коррозия железа?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные требования по усилению профессиональной направленности фундаментальных учебных дисциплин нашли отражение в данном учебном пособии для студентов 1 курса факультета почвоведения, агрохимии, экологии и товароведения. Задачами учебного пособия являлись: обобщение имеющейся информации по химии, повышение эффективности изучения разделов дисциплины и формирование у студентов системного представления об основных проблемах современной химии. Большое место в пособии занимают разделы, включающие теоретическую информацию, подчеркивая ее значимость для будущей профессиональной деятельности.

В курсе общей и неорганической химии осуществляется первоначальное знакомство с основными теоретическими положениями химической науки. Сведения о свойствах веществ и закономерностях химических реакций составляют научную основу химических производств, фундамент химической технологии. Основная задача химической технологии – создание таких процессов, которые позволили бы получать высококачественную продукцию с наименьшими затратами труда, сырья, энергии и времени. Именно знание химии позволяет целенаправленно управлять химическими процессами и получать вещества с заранее заданными свойствами.

Пособие включает 12 основных разделов, посвященных следующим темам: строение вещества, периодическая система Д.И. Менделеева, химическая связь, химическая термодинамика и кинетика, растворы электролитов и неэлектролитов, комплексные соединения, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы. Химия элементов изложена на основе периодического закона Д.И. Менделеева. Химические свойства элементов и соединений подтверждены уравнениями реакций. Особенно подчеркнута роль неорганических соединений в жизнедеятельности человека, как в норме, так и в патологии.

Главное внимание обращено на доступность излагаемого материала. Для облегчения восприятия материала в текст пособия включены иллюстрации, схемы и глоссарий. В конце каждого раздела приведены вопросы для самопроверки, позволяющие студентам самостоятельно контролировать уровень усвоения материала. Список рекомендуемых учебников дает возможность более детально ознакомиться с представленным в пособии материалом.

ГЛОССАРИЙ

А

Аккумуляторы – устройства, в которых электрическая энергия внешнего источника тока превращается в химическую энергию и накапливается, а химическая – снова превращается в электрическую.

Аллотропия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента. Пример: кислород воздуха O_2 , озон O_3 .

Амфотерность – способность некоторых химических веществ и соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства.

Б

Буферные растворы – растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов, рН которых мало изменится при прибавлении к ним небольших количеств сильного основания или сильной кислоты, а также при разбавлении и концентрировании.

В

Ван-дер-ваальсова (межмолекулярная) связь – наиболее универсальный вид межмолекулярной связи, обусловлен дисперсионными силами, индукционным взаимодействием и ориентационным взаимодействием.

Водородная связь – связь образование которой обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S).

Водородный показатель рН – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

Восстановитель – реагент (атом, молекула, ион), который в окислительно-восстановительной реакции отдает электроны, т.е. окисляется.

Внутренняя энергия системы ($U_{вн}$) – полная энергия системы за вычетом кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии системы во внешнем поле сил.

Г

Галогениды – это соединения галогенов с другими химическими элементами или радикалами. При этом галоген, входящий в соединение, должен быть более электроотрицательным, чем другой элемент соединения.

Галогены – это химические элементы 17-й группы периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева (по устаревшей классификации — элементы главной подгруппы VII группы).

Гальванический элемент – это система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительного процесса превращается в электрическую.

Гидроксиды – (гидроокиси) соединения оксидов химических элементов с водой.

Гидролиз – обменная реакция ионов солей с водой. Обязательное условие гидролиза – образование слабых кислот или слабых оснований.

Д

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворённого вещества в объёме.

Длина связи – расстояние между ядрами атомов в химическом соединении.

И

Изомерия – способность к разному взаимному расположению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового общего состава, диктующая отличия в химических и физических свойствах соответствующих соединений – изомеров.

Ионизация – это превращение нейтральных атомов или молекул в ионы под влиянием химических процессов, под действием ионизирующих активных излучений, высоких температур и др.

Ионная связь – частный случай ковалентной, когда образовавшаяся электронная пара полностью принадлежит более электроотрицательному атому, становящемуся анионом.

Индикатор – это обычно малодиссоциированная кислота или основание, имеющие в нейтральных и ионных формах разные окраски.

К

Катализатор – химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не расходуемое в процессе реакции.

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи, возникающий за счет обобществления электронной пары посредством обменного механизма, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону, или по донорно-акцепторному механизму, если электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору).

Комплексные или координационные соединения – это соединения (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами. Пример: гексацианоферрат(III) калия (красная кровяная кровь) $K_3[Fe(CN)_6]$.

Концентрация – величина, характеризующая количественный состав раствора. Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворённого вещества называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объёму раствора (моль/л, г/л), то есть это отношение неоднородных величин.

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Кратность связи – количество электронных пар, появившихся при взаимодействии атомов. Чем больше это число, тем выше энергия и, соответственно, прочность связи.

Кристаллы – это твёрдые вещества, имеющие естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определённых регулярных расположений составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов).

Кислоты – сложные вещества, содержащие в своем составе ионы оксония или при взаимодействии с водой образующие в качестве катионов только эти ионы.

М

Металлическая связь возникает в результате частичной делокализации валентных электронов, которые достаточно свободно движутся в решетке металлов, электростатически взаимодействуя с положительно заряженными ионами.

Металлы – простые вещества, образованные металлическими химическими элементами. В металлах существует особый вид связи – металлическая химическая связь.

Н

Насыщенный раствор – раствор, находящийся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой. В насыщенном растворе скорость растворения осадка (перехода ионов с поверхности твердой фазы в раствор), равна скорости осаждения растворенных ионов на поверхности.

Неметаллы – простые вещества, в которых атомы связаны между собой ковалентными (или межмолекулярными) связями.

О

Оксиды – это сложные вещества, состоящие из двух химических элементов (т. е. бинарные соединения), один из которых – кислород в степени окисления -2.

Окислитель – вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие к себе во время химической реакции электроны.

Осмоз – это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону раствора с большей концентрацией растворённого вещества.

Основания – сложные вещества, содержащие в своем составе гидроксид-ионы или при взаимодействии с водой образующие в качестве анионов только эти ионы.

Орбитальный радиус – расстояние от ядра до области с наибольшей электронной плотностью.

П

Пероксиды или перекиси – сложные химические соединения, в которых атомы кислорода соединены друг с другом, в результате чего молекула кислорода имеет степень окисления -1.

Р

Работа процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.

Раствор □ гомогенная (однородная) смесь, состоящая из частиц растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Растворение – физико-химический процесс, сопровождающийся взаимодействием между частицами раствора. Происходит в результате взаимодействия атомов (молекул) растворителя и растворённого вещества и сопровождается увеличением энтропии при растворении твёрдых веществ и её уменьшением при растворении газов. При растворении межфазная граница исчезает, при этом многие физические свойства раствора (например, плотность, вязкость, иногда цвет и другие) меняются.

С

Сильные электролиты – электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице (то есть диссоциируют полностью) и не зависит от концентрации раствора.

Система – тело или несколько тел, находящихся во взаимодействии между собой (диффузия, теплообмен, химическая реакция) и отделенных от окружающей среды.

Скорость химической реакции – число элементарных актов химического взаимодействия, протекающих в единицу времени в единицу объема (гомогенные) или на единице поверхности (гетерогенные).

Слабые электролиты – электролиты, незначительно диссоциирующие в водных растворах на ионы. Процесс диссоциации слабых электролитов обратим и подчиняется закону действующих масс.

Соли – сложные вещества, состоящие из катионов металлов и анионов кислотных остатков.

Стандартная молярная энтальпия сгорания какого-либо вещества – это тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества в стандартных условиях.

Степень окисления – это условный заряд, который предположительно об-

ретет атом после перемещения электронов. Он вычисляется из предположения, что все свободные электроны полностью перемещаются от одного атома к другому и все образованные связи ионные.

Т

Тепловой эффект процесса – это количество теплоты, которое поглощается или выделяется в ходе процесса.

Х

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость молекулы или кристалла как целого.

Химическое равновесие – состояние химической системы, в котором обратимо протекает химическая реакция, причём скорости прямой обратной реакции равны.

Э

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях ионного обмена равноценна одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях одному электрону.

Электролиз – физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении.

Электроотрицательность – величина, которая характеризует способность атома химического элемента смещать в свою сторону электронное облако при образовании химической связи (в сторону элемента с более высокой электроотрицательностью).

Электрохимический ряд активности металлов (ряд напряжений, ряд стандартных электродных потенциалов) – последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения их стандартных электрохимических потенциалов E^0 , отвечающих полуреакции восстановления катиона металла $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$.

Энергия Гиббса (потенциал Гиббса) – величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции.

Энергия (потенциал) ионизации атома – минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома.

Энергия связи – тепловой эффект гомолитического разрыва связи.

Энергия сродства атома к электрону – способность атомов присоединять добавочный электрон и превращаться в отрицательный ион.

Энтропия служит мерой неупорядоченности термодинамической системы. Чем больше энтропия системы, тем более хаотично (неупорядоченно) движутся образующие её частицы.

Энтальпия – это количество энергии системы или материального тела, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – 12 изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 744 с.
2. 1. Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т. Том 1 [Электронный ресурс] : учебник для вузов/ Н. Л. Глинка ; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 20-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2020. – 357 с. – (Высшее образование). – Режим доступа : <http://biblio-online.ru/bcode/451561> – Загл. с экрана.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия в 2 т. Том 2 [Электронный ресурс]: учебник для вузов/ Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 20-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2020. – 383 с. – (Высшее образование). – Режим доступа : <http://biblio-online.ru/bcode/451562> – Загл. с экрана.
4. Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. – 8-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2010. – 559 с.

Учебное пособие

Кудряшова Ольга Станиславовна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Подписано в печать 29.09.2023. Формат 60x84 ¹/₈.

Усл. печ. л. 28. Тираж 30 экз. Заказ № 58

ИПЦ «Прокрость»

Пермского государственного аграрно-технологического университета

имени академика Д.Н. Прянишникова

614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23

тел. +7 (342) 217-95-42