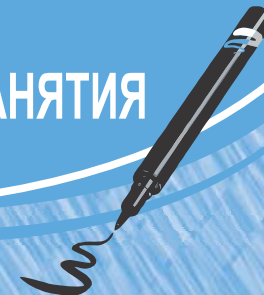


Национальный институт образования

# ХИМИЯ

ФАКУЛЬТАТИВНЫЕ ЗАНЯТИЯ



Т.А. Колевич, Вад.Э. Матулис, Вит.Э. Матулис

## УДИВИТЕЛЬНЫЙ МИР НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

10 КЛАСС

ISBN 978-985-471-390-8



Пособие для учащихся

УДК 54(075.3=161.3=161.1)  
ББК 24я721  
К60

**Колевич, Т. А.**  
К60 Удивительный мир неорганической химии : 10-й кл. : пособие для учащихся общеобразоват. учреждений с белорус. и рус. яз. обучения / Т. А. Колевич, Вад. Э. Матулис, Вит. Э. Матулис. — Минск : Адукацыя і выхаванне, 2010. — 216 с. — (Химия. Факультативные занятия)

ISBN 978-985-471-390-8.

УДК 54(075.3=161.3=161.1)  
ББК 24я721

ISBN 978-985-471-390-8

© НМУ «Национальный институт образования», 2010  
© Оформление. РУП «Издательство “Адукацыя і выхаванне”», 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие ребята!

В результате обучения в базовой школе вы осуществили первоначальное знакомство с основами замечательной науки об окружающем нас мире — химии. У вас уже есть понимание того, что представляют собой вещества, которые нас окружают. Вы познакомились с такими понятиями, как атом, электрон, химический элемент, с периодическим законом Д. И. Менделеева. Вам знакомы основные классы химических соединений — оксиды, основания, кислоты и соли. Вы представляете, как из одних веществ можно получить другие. В конце 9-го класса вы узнали, что химии подвластно изучение строения объектов живой природы, этим занимается органическая химия.

Казалось бы, что нового ещё можно изучать в химии? Но если вы интересуетесь какими-либо сторонами окружающего нас мира и пытаетесь узнать что-то новое, то понимаете, что процесс познания безграничен.

В 10-м классе вы будете изучать основы общей и неорганической химии. Наш факультатив рассчитан на расширение и углубление материала школьного курса. Если вас интересует химия, в этой книге вы найдёте много информации о веществах и их превращениях, о химических явлениях, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, об истории химических открытий.

Для тех, кто хочет продолжить изучение химии и связать с ней своё будущее, в книге имеется много полезного материала, который поможет систематизировать знания и подготовиться к вступительным испытаниям, в том числе к централизованному тестированию.

Надеемся, что наша книга расширит ваши представления о химии. Для тех, кто всерьёз увлётся этой замечательной наукой, в конце приведён список дополнительных источников информации, которые помогут вам получить более глубокие знания и продолжить химическое образование.

Желаем успеха!



# МИР НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

## § 1. Мир неорганических веществ.

### Металлы и неметаллы.

### Оксиды, основания, кислоты и соли.

### Знакомство с представителями основных классов неорганических соединений

Вам известно, что все вещества состоят из атомов. Атомы с одинаковым зарядом ядер имеют одинаковое строение электронных оболочек. Такие атомы относят к одному химическому элементу. Химический элемент — вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядер. Свойства химических элементов периодически повторяются в соответствии с повторением строения внешнего электронного слоя атомов.

Практически все атомы не могут существовать при обычных условиях в свободном состоянии. Исключением являются лишь атомы благородных газов, имеющие завершённые электронные оболочки. Остальные атомы стремятся завершить свои электронные оболочки путём отдачи либо приёма электронов, при этом образуются химические соединения, в которых атомы связаны друг с другом химическими связями.

Тенденция отдавать электроны характерна для атомов металлов, принимать — для атомов неметаллов. Соответственно существуют две основные ветви неорганических соединений, родоначальниками которых являются металлы и неметаллы. Металлы преимущественно образуют основные оксиды, соответствующие этим оксидам гидроксиды являются основаниями. Неметаллы образуют кислотные оксиды, соответствующие им гидроксиды являются кислотами. Продуктами нейтрализации веществ, относящихся к разным ветвям, являются соли. Таким образом, просматривается классификация химических соеди-

нений на оксиды, основания, кислоты и соли, знакомая из курса химии базовой школы.

Оксиды, основания, кислоты и соли являются предметом изучения *неорганической химии*, которая изучает многие объекты окружающего нас мира: минералы, строительные материалы, воды минеральных источников, полезные ископаемые, минеральные удобрения, драгоценные камни, синтетические неорганические материалы (сплавы, полупроводники) и другие вещества.

### Интересно знать!

**Самые красивые вещества — неорганические.** Самые красивые вещества — драгоценные камни — относятся к неорганическим веществам. Пальма первенства среди драгоценных камней принадлежит алмазу (рис. 1).

**Алмаз** — аллотропная модификация углерода, в которой четырёхвалентные атомы углерода связаны между собой прочными ковалентными связями. Модель кристаллической структуры алмаза приведена на рисунке 6.

Один из самых знаменитых алмазов в мире — алмаз «Шах». Этот камень длиной примерно три сантиметра и весом 88,7 карат (1 карат равен 0,2 грамма) был найден более 500 лет назад в индийской Голконде.

Он представляет собой кристалл очень чистой воды слегка желтоватого оттенка. Имена трёх его владельцев — восточных шахов выгравированы на камне. Но обычно название этого камня связывают с именем великого русского писателя Александра Сергеевича Грибоедова — автора бессмертной комедии «Горе от ума». После того как 30 января 1829 года русский дипломат А. С. Грибоедов

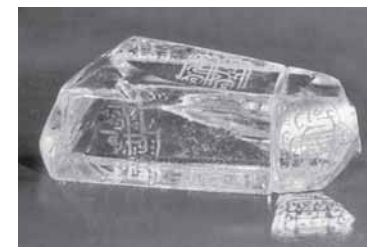


Рис. 1. Алмаз «Шах»

был убит в Тегеране толпой фанатиков, персидский шах «в искупление вины» отправил в Москву одну из величайших ценностей персидской короны — алмаз «Шах». За кровь великого поэта заплатили драгоценным камнем. Этот камень и сейчас находится в Алмазном фонде Оружейной палаты Кремля, а спектакль «Горе от ума» не сходит с театральных сцен...

### Вопросы и задания

1. Какие основные классы неорганических соединений вы знаете?
2. Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства следующих веществ: а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{NaCl}$ ; г)  $\text{CuO}$ ; д)  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
3. Будут ли взаимодействовать между собой следующие пары веществ и почему:
  - а)  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;
  - б)  $\text{CuO}$  и  $\text{HBr}$ ;
  - в)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HI}$ ;
  - г)  $\text{SO}_3$  и  $\text{CaO}$ ;
  - д)  $\text{FeO}$  и  $\text{HBr}$ ?Для тех случаев, когда будут протекать химические реакции, напишите соответствующие уравнения.
4. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
  - а)  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ ;
  - б)  $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
  - в)  $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$ .

## АЗБУКА ХИМИИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

### § 2. Атомы, молекулы, ионы — основные структурные элементы веществ.

#### Химические соединения.

#### Характерные свойства веществ молекулярного и немолекулярного строения

Атомы являются основой всех веществ, но, как это ни парадоксально, при обычных условиях атомы большинства химических элементов в свободном виде существовать не могут. В виде отдельных атомов при обычных условиях существуют только благородные газы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон). В остальных случаях атомы связываются друг с другом посредством химических связей и образуют *химические соединения*.

Химические соединения следует рассматривать как продукты взаимодействия атомов, а не просто их смешивания. В результате этого взаимодействия полученное соединение приобретает определённый состав и свойства, кроме этого, процесс может сопровождаться другими явлениями — выделением или поглощением теплоты, излучением света, взрывом.

*Химическое соединение* — совокупность атомов, химически связанных между собой в определённом соотношении.

Химические соединения могут иметь молекулярное или немолекулярное строение.

Химические соединения молекулярного строения состоят из отдельных (химически несвязанных) частиц — молекул. Молекула, в свою очередь, состоит из небольшого числа атомов, химически связанных между собой.

**Молекула** — наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его химические свойства.

Атомы в молекулах связаны посредством химических связей. Взаимодействие между молекулами гораздо слабее. Поэтому вещества молекулярного строения имеют низкие температуры кипения и плавления. Например, молекулярное строение имеют газообразные и почти все жидкие при обычных условиях вещества. Примером вещества с молекулярной структурой является ромбическая сера, которая состоит из молекул  $S_8$  (см. рис. 8). Для твёрдых веществ молекулярного строения характерны низкая механическая прочность, невысокие температуры кипения, растворимость, наличие запаха.

Многие вещества состоят из молекул. Приведём примеры веществ с *молекулярной структурой* и укажем их агрегатное состояние при обычных условиях.

- *Газообразные вещества.* Все газообразные при обычных условиях вещества имеют молекулярную структуру ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и т. д.). Не являются исключением благородные газы, которые состоят из *одноатомных молекул* ( $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  и т. д.).

- *Жидкие вещества.* Большинство жидких при обычных условиях веществ имеют молекулярную структуру ( $H_2O$ ,  $Br_2$ ,  $SO_3$ , кислоты:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$  и т. д.). Исключением являются жидкие металлы, например ртуть.

- *Твёрдые вещества.* Среди твёрдых при обычных условиях веществ молекулярная структура характерна для органических соединений. Для твёрдых неорганических веществ молекулярная структура нехарактерна. Её имеют некоторые простые и сложные вещества, образованные неметаллами (белый фосфор  $P_4$ , ромбическая и моноклинная сера  $S_8$ , иод  $I_2$ , фуллерит  $C_{60}$ , оксид фосфора(III)  $P_4O_6$ , оксид фосфора(V)  $P_4O_{10}$ ). Можно привести менее из-

вестные вам вещества — межгалогенные соединения: хлорид иода  $ICl$ , бромид иода  $I\text{Br}$ ; оксогтрибромид фосфора  $POBr_3$ .

Для того чтобы найти примеры твёрдых неорганических веществ молекулярного строения, пришлось обратиться к справочной литературе. Другое дело — органическая химия. Её можно назвать «царством молекул», так как большинство органических соединений имеет молекулярное строение.

Как видно, число твёрдых неорганических веществ молекулярного строения сравнительно невелико. В таком случае, что же собой представляет большинство неорганических веществ?

Для большинства твёрдых при обычных условиях неорганических веществ характерно немолекулярное строение. Такие вещества могут состоять из ионов (соли:  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NH_4Br$  и т. д.; оксиды и гидроксиды металлов:  $CaO$ ,  $NaOH$  и т. д.); атомов, связанных ковалентными связями (кварц  $SiO_2$ , алмаз, графит, кремний, карборунд  $SiC$ ); атомов и ионов, связанных «электронным газом» (металлы:  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Hg$  и т. д.).

#### Пример. Хлорид натрия.

Хлорид натрия — обычная поваренная соль  $NaCl$  — представляет собой совокупность ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ , которые связаны между собой ионной связью (рис. 2). Отдельные молекулы состава  $NaCl$  в кристалле выделить невозможно. Структуру хлорида натрия лучше всего представить формулой  $(NaCl)_n$ , но использование таких формул неудобно. Поэтому для обозначения химического соединения хлорида натрия используется формула  $NaCl$ .

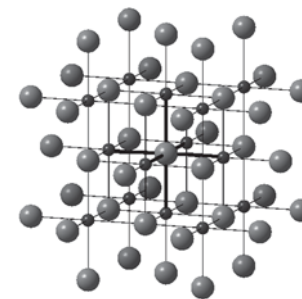


Рис. 2. Кристалл  $NaCl$

Свойства веществ немолекулярного строения существенно отличаются от свойств веществ, состоящих из молекул.

Вещества, имеющие ионное строение, плавятся при высоких температурах, многие из них растворимы в воде. Растворение в воде веществ, имеющих ионное строение, сопровождается электролитической диссоциацией, поэтому растворы таких веществ проводят электрический ток.

Вещества, образованные из атомов, связанных ковалентными связями, такие как алмаз и кварц, отличаются высокой твёрдостью, нерастворимы в воде и органических растворителях, не проводят электрический ток (исключением является графит, который, подобно металлам, хорошо проводит электрический ток).

Свойства металлов, образованных из ионов и «электронного газа», хорошо известны. Металлы отличаются высокой прочностью, электропроводностью и пластичностью.

### Вопросы и задания

1. Что такое молекула? Существуют ли одноатомные молекулы?
2. Чем различаются вещества молекулярного и немолекулярного строения? Какие из приведённых веществ имеют молекулярное строение: озон, хлороводород, бромид калия, серебро, глюкоза, оксид железа(III)?
3. Массовые доли углерода и кислорода в оксиде углерода составляют 42,86 и 57,14 % соответственно. Выведите молекулярную формулу этого оксида. Какое строение имеет это вещество?
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  $Al \rightarrow AlI_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3$ .  
Укажите вещества молекулярного строения.

## § 3. Абсолютно чистых веществ не бывает!

### Чистые вещества и смеси.

#### Как можно очистить вещество

Химические соединения являются основой чистых веществ и смесей.

*Чистые вещества* состоят из одного химического соединения, *смеси* — из нескольких.

Исключением являются благородные газы, так как соответствующие им чистые вещества представляют собой не химические соединения, а совокупность атомов, не связанных химическими связями.

Понятие «чистое вещество» несколько условно, так как абсолютно чистых веществ не бывает, все вещества содержат то или иное количество примесей. Иногда количество примесей столь мало (малые доли процента), что оно не влияет на свойства вещества и не учитывается в химических расчётах.

Смеси состоят из двух и более веществ (компонентов). Некоторые вещества (например, песок и сахар) не удаётся смешать таким образом, чтобы получилась однородная смесь. В этом случае происходит обычное распределение частиц (кристалликов) одного вещества между частицами другого вещества без их взаимодействия. Такая смесь называется *механической*. Очевидно, что компоненты механической смеси сохраняют свойства исходных веществ.

Однако многие вещества могут смешиваться друг с другом, образуя совершенно однородную смесь (например, этиловый спирт и вода). Такая смесь называется *раствором*. Ниже мы рассмотрим только водные растворы.

**Раствор** — однородная смесь, состав которой может в определённых пределах непрерывно изменяться, а свойства отличаются от свойств исходных компонентов.

**Пример.** *Водный раствор поваренной соли.*

Свойства водного раствора поваренной соли отличаются от свойств исходного твёрдого NaCl агрегатным состоянием, от воды — температурой кипения, высокой электропроводностью.

Отличие свойств раствора от свойств составляющих его компонентов является следствием взаимодействия

между растворителем и растворённым веществом. Так, частицы растворённого вещества (отдельные атомы, молекулы или ионы) при растворении равномерно распределяются во всем объёме растворителя (физический процесс). Кроме того, растворение сопровождается взаимодействием между молекулами растворителя и частицами растворённого вещества. Например, растворение может сопровождаться ассоциацией частиц растворителя и растворённого вещества, образованием водородных связей, электролитической диссоциацией и другими процессами. Наличие химического взаимодействия роднит растворы с химическими соединениями, но в отличие от химических соединений, имеющих определённый состав, растворы могут существовать в широком интервале соотношений компонентов.

Смеси веществ могут быть разделены физическими либо химическими методами. Чтобы разделить механическую смесь жидкого и твёрдого веществ (воды и песка), используют *фильтрование* (физический процесс). Механические смеси из двух веществ в одинаковом агрегатном состоянии можно разделить после растворения одного из них и последующего фильтрования (смесь сахара и песка). Если оба вещества растворимы в воде, процедура значительно усложняется, необходимо подбирать растворители для избирательного растворения и другие методы. Из смесей жидких веществ, а также из растворов можно выделять жидкие компоненты с помощью *перегонки* (перегонка — физический процесс). Существуют и более сложные, в том числе химические методы разделения смесей. Следует отметить, что чем ближе по свойствам компоненты смеси, тем труднее её разделить.

Вещества могут состоять из атомов одного либо нескольких элементов, в зависимости от этого различают *простые* и *сложные* вещества.

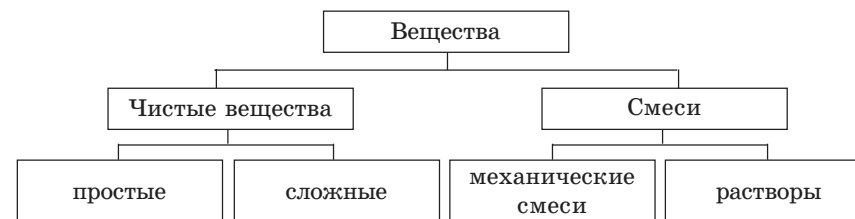
Вещества, которые состоят из атомов одного элемента, называются *простыми*, а состоящие из атомов разных элементов — *сложными*.

### Примеры.

*Простые вещества:*  $H_2$  (водород), He (гелий),  $P_4$  (белый фосфор), Ag (серебро).

*Сложные вещества:* HCl (хлороводород), NaOH (гидроксид натрия),  $C_2H_5OH$  (этанол).

В итоге общую классификацию веществ можно представить следующей схемой:



### Интересно знать!

**Зависимость растворимости веществ от температуры.** Растворимость большинства жидкостей и твёрдых веществ в воде при повышении температуры увеличивается. Растворимость — это число граммов соли (в пересчёте на безводную), которое может раствориться в 100 г воды. Кривая зависимости растворимости от температуры называется *кривой растворимости*. Эти кривые получают экспериментально. На рисунке 3 приведены кривые растворимости для некоторых солей.

Ход кривых растворимости для таких веществ, как  $NaNO_3$ , KBr,  $CuSO_4$ , показывает, что растворимость указанных солей при повышении температуры увеличивается. В то же время для некоторых солей растворимость



при нагревании может оставаться практически постоянной, например, NaCl.

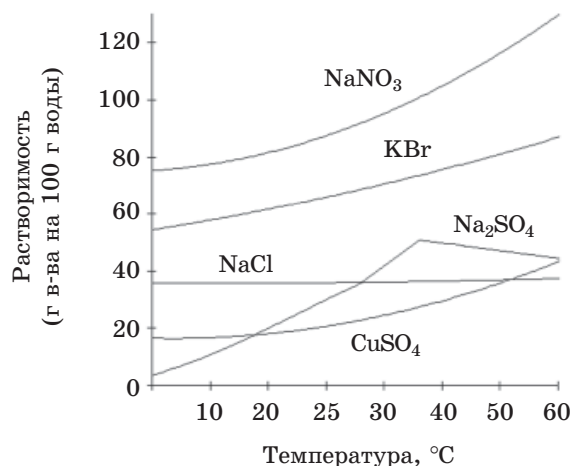


Рис. 3. Кривые растворимости солей

Ещё более необычен ход кривой растворимости для сульфата натрия: сначала кривая идёт вверх, затем при температуре 32,4 °C наблюдается резкий излом, и кривая идёт вниз. Это объясняется тем, что при низких температурах растворимым в воде веществом является кристаллогидрат сульфата натрия — глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . При 32,4 °C происходит его дегидратация и начиная с этой температуры растворимым веществом уже является безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , который называется тенардитом. Растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  подчиняется другой температурной зависимости, то есть снижается при нагревании.

Вещества, растворимость которых при нагревании повышается (а при охлаждении, соответственно, понижается), кристаллизуются при охлаждении их горячих насыщенных растворов.

На температурной зависимости растворимости основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

В процессе перекристаллизации насыщенный раствор очищаемого вещества охлаждают, при этом оно выпадает из раствора. Для примеси, содержание которой в растворе меньше, чем основного растворённого вещества, предел насыщения при охлаждении не достигается, и примесь остаётся в растворе.

### Лабораторный опыт. Очистка поваренной соли.

Взвесьте на весах 5 г иодированной поваренной каменной соли, всыпьте в химический стакан и налейте туда 20 мл дистиллированной воды. Размешайте соль стеклянной палочкой для растворения. Получилась ли у вас прозрачная жидкость?

Соберите прибор для фильтрования, используя штатив, воронку, кольцо, бумажный фильтр. Отфильтруйте раствор соли.

Поместите отфильтрованную жидкость в фарфоровую чашку и осторожно выпарите раствор досуха.

Высыпьте полученную сухую соль из чашки на лист бумаги и рассмотрите её. Чем она отличается от взятой для очистки исходной соли?

### Вопросы и задания

1. Что такое простые и сложные вещества? Молекула водорода в принципе может состоять из одного атома протия и одного атома дейтерия — HD. Каким веществом — простым или сложным является такой водород?

2. Что такое чистое вещество и смесь веществ? Из следующего перечня: бензин, сахар, морская вода, поваренная соль, алмаз, бетон выберите чистые вещества.

3. В чём различие понятий «химический элемент» и «простое вещество»? Укажите, в каких утверждениях речь идёт об азоте как о химическом элементе, в каких — как о простом веществе: а) азот входит в состав нитратов; б) азот взаимодействует с литием при комнатной температуре; в) азот располагается в главной подгруппе V группы периодической системы химических элементов; г) азот имеет изотопы  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ ; д) азот образует оксиды  $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; е) при высокой температуре, взаимодействуя с кислородом,



азот образует NO; ж) валентность и степень окисления азота в аммиаке равны соответственно III и -3.

4. Какие из перечисленных смесей можно разделить перегонкой, а какие — фильтрованием: а) суспензия мела в воде; б) керосин; в) водный раствор этанола; г) жидкий воздух?

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие химические превращения:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$ . Для реакций, протекающих в водном растворе, приведите ионные уравнения. Какие из продуктов приведённых реакций можно выделить с помощью фильтрования?

#### § 4. Вещества бывают твёрдыми, жидкими и газообразными. Агрегатные состояния вещества

При обычных условиях вещества, окружающие нас, существуют в трёх агрегатных состояниях — твёрдом, жидком и газообразном.

Одно и то же вещество в зависимости от условий, в первую очередь от температуры, может переходить из одного агрегатного состояния в другие (рис. 4). Например, при нагревании вода из жидкого состояния переходит в газообразное, этот переход называется *кипением* или *испарением*, при этом преодолеваются силы межмолекулярного взаимодействия. Наоборот, при охлаждении воды ниже 0 °C происходит её переход в твёрдое состояние — лёд. Этот процесс называется *кристаллизацией*. При на-

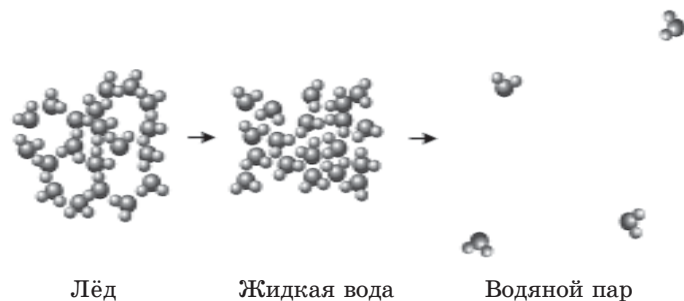


Рис. 4. Агрегатные состояния воды

гревании льда происходит его *плавление* — переход твёрдого вещества в жидкое. Интересно знать, что плотность жидкой воды выше, чем плотность льда.

Известны также переходы из твёрдого состояния вещества в газообразное, минуя жидкое. Этот переход называется *возгонкой* или *сублимацией*. Вы уже наблюдали возгонку иода: при нагревании чёрных кристаллов иода над ними образуются яркие фиолетовые пары. Газообразные вещества могут переходить в жидкие и твёрдые. Этот процесс называется *конденсацией*, поэтому жидкое и твёрдое состояния веществ называются *конденсированными*.

Схема переходов между агрегатными состояниями вещества представлена на рисунке 5.

Напомним, что **газообразные вещества** состоят из отдельных, не связанных между собой частиц (молекул), находящихся в постоянном движении. Поэтому газообразное вещество занимает весь объём сосуда, в котором оно находится. Расстояния между молекулами газа намного больше собственных размеров молекул. Это приводит к тому, что путём увеличения внешнего давления объём газа можно уменьшить во много раз (при этом уменьшается расстояние между молекулами), то есть газы сжимаемы. Газообразные вещества состоят из молекул. Даже частицы благородных газов, существующих в виде отдельных атомов, называются одноатомными молекулами. Взаимодействие между частицами газов невелико.

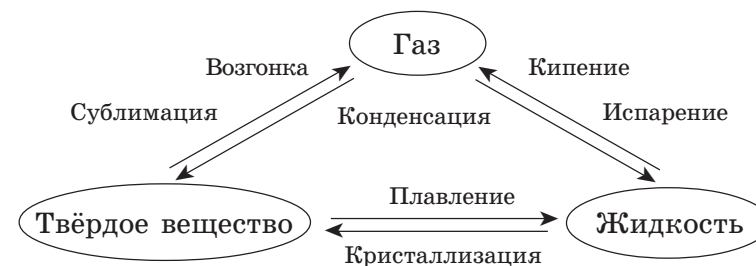


Рис. 5. Схема переходов между агрегатными состояниями вещества

**Жидкие вещества** в отличие от газов практически несжимаемы, что свидетельствует о том, что частицы жидкости соприкасаются между собой. Вместе с тем жидкое вещество не способно сохранять форму и принимает форму сосуда, в котором находится. Все эти особенности жидкого состояния связаны с тем, что жидкости состоят из отдельных частиц, взаимодействие между которыми намного сильнее, чем в случае газообразного вещества. В то же время это взаимодействие не настолько велико, чтобы жёстко зафиксировать частицы с образованием твёрдого вещества. Жидкие при обычных условиях вещества состоят из молекул. Немолекулярное строение имеют расплавы металлов и солей.

Частицы, из которых состоят **твёрдые вещества**, зафиксированы в определённых точках пространства за счёт связей с соседними частицами. Так же как и жидкости, твёрдые вещества несжимаемы, что свидетельствует о плотной упаковке частиц твёрдого вещества.

В твёрдом состоянии множество одинаковых частиц образуют упорядоченную плотноупакованную структуру. В качестве модели образования такой структуры можно взять коробку и укладывать в неё слоями одинаковые шарики. Очевидно, что при этом будет формироваться упорядоченная структура, в которой наблюдается многократное повторение одинаковых элементов. Такая структура называется *кристаллической структурой* или *кристаллом*.

Кристалл представляет собой гигантскую упорядоченную совокупность одноподобных структурных элементов. Этими элементами могут быть атомы, молекулы и ионы.

В зависимости от природы структурных элементов и типа химической связи между ними выделяют четыре разновидности кристаллических структур.

**1. Ионная.** Образована противоположно заряженными ионами, которые связаны между собой ионной связью.

Основные признаки веществ ионного строения: твёрдость, высокие температуры плавления, хрупкость, низкие тепло- и электропроводность, растворимость в полярных растворителях, электролитическая диссоциация, сопровождающая процесс растворения. **Примеры:** NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaO. Фрагмент кристаллической структуры NaCl изображён на рисунке 2.

**2. Атомная.** Образована атомами неметаллов, связанными между собой ковалентными связями в пространственную структуру (рис. 6). Основные признаки: высокая прочность, низкие тепло- и электропроводность (однако графит хорошо проводит электрический ток), малая растворимость. **Примеры:** алмаз, кварц (SiO<sub>2</sub>).

**3. Металлическая.** Образована атомами металла, связанными металлической связью (рис. 7). Основные признаки: прочность, высокие температуры плавления, тепло- и электропроводность, металлический блеск.

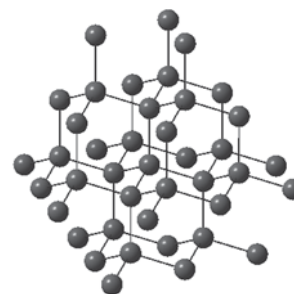


Рис. 6. Кристаллическая структура алмаза

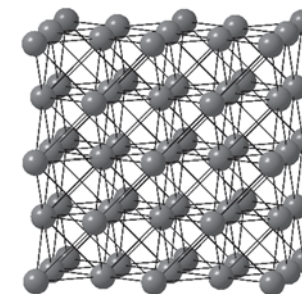


Рис. 7. Кристаллическая структура меди

**4. Молекулярная.** Молекулярные кристаллы образуют вещества молекулярного строения. Отдельные молекулы связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия, которые гораздо слабее, чем химические связи между атомами в молекуле. Основные признаки: невысо-

кая прочность, низкие температуры кипения, низкие тепло- и электропроводность. Эти вещества, как правило, хорошо растворимы в полярных либо неполярных растворителях и часто имеют запах.

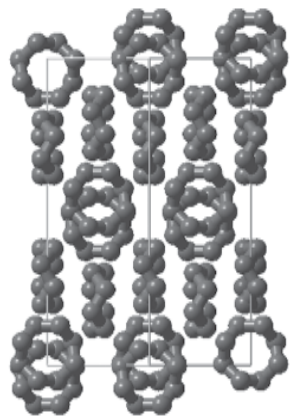


Рис. 8. Кристаллическая структура серы

Молекулярные кристаллические структуры образуют большинство органических веществ, газообразные и жидкие при обычных условиях вещества в результате кристаллизации при охлаждении, некоторые твёрдые неорганические вещества с молекулярным строением (рис. 8).

Помимо кристаллических веществ, существуют также и *аморфные* вещества. В отличие от кристалла в аморфных веществах упорядоченное расположение частиц наблюдается только на очень малых участках.

Типичные примеры аморфных веществ — пластмассы и стекла. Пластмассы состоят из очень больших молекул полимеров, их называют также макромолекулами. Подробнее полимеры вы будете изучать в курсе органической химии. Макромолекулы полимеров имеют различные размеры, сформировать из них кристалл весьма затруднительно. Стекла — это в основном смешанные силикаты различных металлов, в процессе получения стекла не происходит образования упорядоченных структур. Если в процессе получения стекла создать условия для его кристаллизации, можно получить *ситалл* — силикатный материал кристаллического строения. Ситаллы широко используются в технике.

Как видно, твёрдые вещества, как кристаллические, так и аморфные, состоят из связанных между собой одно-

типных структурных элементов, только в кристалле эти элементы упорядочены.

### Вопросы и задания

1. Каковы основные свойства веществ в газообразном, жидком и твёрдом агрегатном состоянии?

2. Почему газообразные и жидкие при обычных условиях вещества имеют преимущественно молекулярное строение?

3. Что такое кристаллическая структура вещества? Какие типы кристаллических структур вы знаете? Для веществ из приведённого перечня укажите тип кристаллической структуры: белый фосфор; иодид калия; «сухой лёд»; золото; сахар.

4. Чистый кремний широко используется в электронной промышленности. Он представляет собой тёмно-серые, нерастворимые в воде и кислотах кристаллы, температура плавления которых равна 1415 °С. Какой тип кристаллической структуры имеет кремний?

5. В парфюмерии в качестве фиксатора запаха используют бензофенон — вещество, строение которого отражает формула  $C_6H_5-CO-C_6H_5$ . Он представляет собой легкоплавкие ( $t_{пл} = 48\text{ °C}$ ) бесцветные кристаллы с приятным запахом, хорошо растворим в этиловом спирте. Какой тип кристаллической структуры имеет бензофенон?

# ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН — ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЙ ЗАКОН ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

## § 5. История открытия периодического закона.

### Жизнь и научная деятельность

#### Д. И. Менделеева. Сущность периодического закона. О чём Менделеев мог только мечтать

Подобие химических свойств ряда химических элементов было отмечено учёными ещё в первой половине XIX века. И. Деберейнер, Ж. Дюма, А. Шанкуртуа, У. Одлинг, Дж. Ньюлендс, Л. Мейер предлагали принципы систематизации, основанные на единичных примерах подобия свойств веществ. Сделать серьёзное обобщение в те годы было очень сложно. К тому времени были открыты только 63 химических элемента. В настоящее время их насчитывается более 100. Кроме того, относительные атомные массы большинства химических элементов были определены неверно.

То, что не смогли сделать многие выдающиеся умы Европы, удалось осуществить Д. И. Менделееву.

**Дмитрий Иванович Менделеев** родился 27 января 1834 года в городе Тобольске в семье директора гимназии. Он был семнадцатым и последним ребёнком в семье. В 1847 году отец Дмитрия Ивановича умер, и все заботы о семье легли на плечи матери, Марии Дмитриевны. Она успевала управлять небольшим стекольным заводом и заботиться о детях, которым дала прекрасное образование. Дмитрий Иванович после окончания тобольской гимназии стараниями матери, разглядевшей в сыне выдающийся талант, был определён в Главный педагогический институт в Петербурге. После окончания института и недолгого пребывания на юге России, Менделеев в 1856 году возвраща-

ется в Санкт-Петербург и занимает должность доцента Петербургского университета. В январе 1856 года он был направлен в двухгодичную командировку в Германию, в Гейдельберг, где выполнил интересные работы, посвящённые исследованию капиллярности и поверхностного натяжения жидкостей.

В 1861 году Менделеев возвращается в Петербургский университет, через три года становится профессором. В 1867 году он возглавил кафедру неорганической химии Петербургского университета, которой руководил в течение 23 лет. В эти годы Менделеевым был сформулирован периодический закон, обессмертивший его имя. Учёный пришёл к этому открытию, работая над учебником «Основы химии» для студентов университета. О закономерностях, обнаруженных им при анализе свойств химических элементов и их соединений, он написал в знаменитой статье «Опыт системы химических элементов», подписанной в печать 17 февраля 1869 года. Ему было в это время 35 лет.

В 1890 году Дмитрий Иванович вынужден был уйти из университета из-за бестактного отношения к нему со стороны министра народного просвещения, к которому профессор обратился по просьбе своих студентов с целью найти компромисс во время студенческих беспорядков.

Лишённый возможности заниматься серьёзной наукой в условиях университета, Дмитрий Иванович посвятил свой талант решению многих практических проблем. С его именем связаны производство в России бездымного пороха, добыча и переработка нефти. Работы Д. И. Менделеева по проблемам развития химической промышленности и даже воздухоплавания и таможенной службы оставили заметный след. С 1993 года Менделеев возглавлял Главную палату мер и весов, внося и здесь выдающийся вклад в развитие метрологии.



Интересный факт из биографии великого химика: дочь Дмитрия Ивановича Люба покорила сердце великого русского поэта Александра Блока и вошла в историю как «Прекрасная Дама».

Умер Д. И. Менделеев 20 января 1907 года от воспаления лёгких. Его похороны стали настоящим национальным трауром. Перед траурной процессией несли периодическую таблицу — величайший итог работы великого учёного.

Закономерности, выявленные Д. И. Менделеевым и обобщённые в периодическом законе, были по-настоящему осмыслены и оценены через много лет. Известно предположение Менделеева о том, что «атомы элементов построены из каких-то других, более простых атомов». Великие открытия в физике позволили проникнуть вглубь атома и объяснить многие закономерности, обнаруженные Менделеевым за полвека до этого...

Важнейшими предпосылками открытия периодического закона явились результаты исследований, свидетельствовавшие о сходстве свойств соединений разных химических элементов. Классические примеры — сходство между литием, натрием и калием, между хлором, бромом и иодом или между кальцием, стронцием и барием — были давно известны химикам.

Сегодня нам уже известно, чем обусловлено это подобие свойств. Главная причина — сходное строение внешних электронных слоёв атомов, образующих такие соединения. Об этом в далёком XIX веке не мог знать Д. И. Менделеев, поэтому его вклад в мировую сокровищницу знаний — открытие периодического закона — никогда не перестанет удивлять глубиной научного предвидения.

Теория строения атома сформировалась в начале XX века, то есть через несколько десятков лет после открытия Менделеева. Далее мы рассмотрим основные вехи становления электронной теории строения атома.

## Вопросы и задания

1. Назовите учёных, создавших предпосылки для открытия Д. И. Менделеевым периодического закона.

2. В развитие каких областей науки и промышленности внёс значительный вклад Д. И. Менделеев?

## § 6. Опыт Э. Резерфорда. Планетарная модель атома. Странный мир элементарных частиц. Постулаты Бора. Состояние электрона в атоме. Атомная орбиталь

Вам уже знакомо понятие «атом» Это понятие впервые предложил древнегреческий философ Демокрит (V—IV вв. до н.э.), который считал, что из мельчайших неделимых частиц состоят все объекты окружающего нас мира. Слово *атом* происходит от древнегреческого «атомос» — неделимый. Представление о неделимости атома просуществовало более двух тысяч лет, вплоть до начала XX столетия. Усомниться в неделимости атома заставили физические открытия, совершённые на рубеже XIX—XX веков. В первую очередь это открытие явления радиоактивности (А. Беккерель, 1896) и опыт Э. Резерфорда (1910) по рассеянию  $\alpha$ -частиц веществом.

Явление радиоактивности — это процесс испускания атомами в результате распада их ядер невидимого глазу излучения, способного проникать через различные материалы, вызывающего почернение фотопластинок и ионизирующего воздух. На основании исследования взаимодействия радиоактивного излучения с магнитным полем было установлено, что оно состоит из трёх составляющих:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей.  $\alpha$ -Лучи оказались потоком положительно заряженных ядер атомов гелия  ${}^4_2\text{He}$ ,  $\beta$ -лучи — потоком электронов,  $\gamma$ -лучи — электромагнитным излучением с очень малой длиной волны (порядка  $10^{-11}$ — $10^{-13}$  м). Заряженные  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы отклонялись магнитным полем,

тогда как поток электромагнитного излучения ( $\gamma$ -лучи) не изменял своей траектории (см. рис. 9).

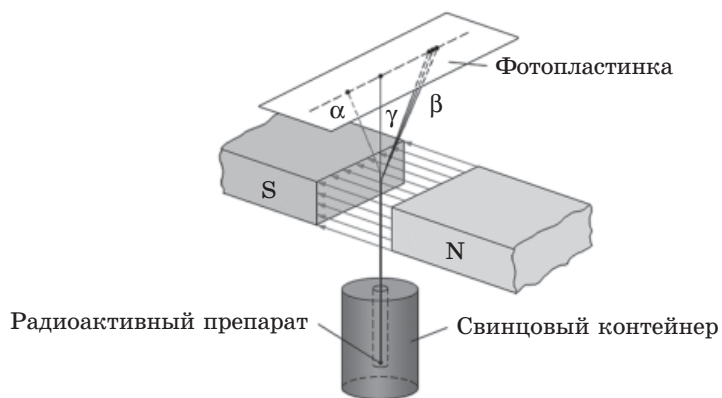


Рис. 9. Рассеяние радиоактивного излучения магнитным полем

Радиоактивный распад атомов свидетельствовал об их сложной структуре, пролить свет на которую позволил опыт Резерфорда.

### Интересно знать!

**Опыт Резерфорда.** Важнейшим экспериментом, позволившим сделать выводы о строении атома, был опыт Резерфорда. Он заключался в следующем (рис. 10). Узкий поток  $\alpha$ -частиц (источник — крупинка радия **Р** в свинцовом

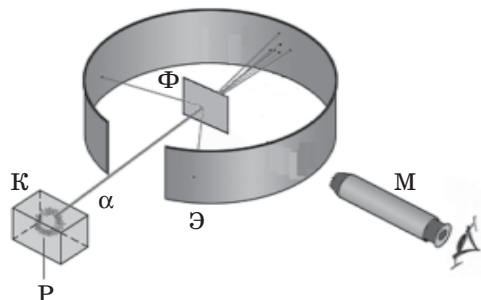


Рис. 10. Опыт Резерфорда

контейнере **К**) направлялся на расположенную перпендикулярно к нему тонкую металлическую фольгу из золота (**Ф**). Вокруг помещались экраны (**Э**), покрытые слоем сульфида цинка, который способен светиться под ударами  $\alpha$ -частиц. Вспышки наблюдали с помощью микроскопа (**М**).

Оказалось, что при прохождении через слой золота толщиной  $4 \cdot 10^{-5}$  см большинство  $\alpha$ -частиц отклонялось от прямолинейного пути не более чем на  $1-2^\circ$ . В то же время небольшая часть  $\alpha$ -частиц испытывала отклонения на значительно большие углы: в среднем одна из 8000  $\alpha$ -частиц рассеивалась в направлении, противоположном первоначальному (рис. 11).

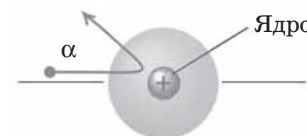


Рис. 11. Рассеяние  $\alpha$ -частицы ядром атома

Для объяснения этого экспериментального факта Резерфорд предположил, что в центре атома находится положительно заряженная часть — ядро, размеры которого примерно в  $10^5$  раз меньше размеров всего атома. Вокруг ядра вращаются электроны подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца. Радиус орбиты самого удалённого от ядра электрона (величина порядка  $10^{-10}$  м) и есть радиус атома. Такая модель строения атома была названа *планетарной* или *ядерной* (рис. 12).

Предложенная модель хорошо согласовывалась с результатами опыта: при столкновении с лёгким электроном тяжёлая  $\alpha$ -частица практически не изменяет траектории своего движения, но в случае столкновения с тяжёлым одноимённо заряженным ядром может отклониться в противоположном

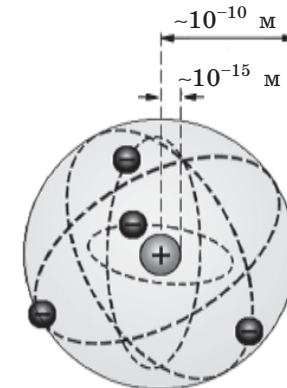


Рис. 12. Планетарная модель атома

направлении. Из-за малых размеров ядра последние события происходят редко.

Ядерная модель атома, предложенная Резерфордом, явилась существенным шагом вперёд в исследовании строения атома, но она не могла объяснить самого факта существования атомов — в соответствии с законами электродинамики (науки о движении тел, несущих электрические заряды) электрон, движущийся вокруг ядра, должен непрерывно излучать энергию и в итоге упасть на ядро.

Но ведь атомы существуют! Выход из этого противоречия указал датский физик Нильс Бор (1913), постулировав, что электроны в атоме могут находиться в некоторых состояниях, в которых не происходит излучение энергии (**первый постулат Бора**). Такие состояния были названы стационарными. Каждому стационарному состоянию соответствует определённое значение энергии и орбита определённого радиуса, то есть, находясь в атоме, электрон может иметь не любые, а только определённые (разрешённые) значения энергии.

Электроны с близкими значениями энергии составляют в атоме *энергетический уровень*. Энергетические уровни принято обозначать номерами: минимальное значение энергии электрона в атоме соответствует первому энергетическому уровню, следующее — второму и т. д. Электроны первого энергетического уровня располагаются ближе всего к ядру; электроны последующих уровней постепенно удаляются от него.

При переходе из одного стационарного состояния в другое электрон поглощает либо излучает порцию энергии в виде электромагнитного излучения (**второй постулат Бора**). Такая порция энергии называется *квантом*. Энергия кванта определяется формулой:

$$E = h\nu,$$

где  $\nu$  — частота электромагнитного излучения, Гц;  
 $h$  — постоянная Планка ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с).

Теория Бора явилась значительным шагом вперёд в понимании строения атомов, но она не могла объяснить, почему, двигаясь вокруг ядра, электрон не излучает энергию. Также было совершенно непонятно, где находится электрон в то время, когда переходит с одного уровня на другой.

Согласно современным представлениям, электрон в атоме находится в постоянном движении, но за траекторией этого движения проследить невозможно. Это связано с тем, что элементарные частицы (например, электрон) имеют *двойственную природу*. Им присущи одновременно свойства частицы (подобно частицам, электрон имеет импульс) и волны (подобно электромагнитным волнам, электроны можно характеризовать длиной волны и частотой). Очевидно, что волна не может существовать в одной точке, ведь ей свойственно распространяться в пространстве! Следовательно, поскольку электрон обладает свойствами волны, нельзя сказать, что электрон в данный момент находится в определённой точке пространства. Можно судить лишь о вероятности нахождения электрона в той или иной точке вокруг ядра. То есть электрон в атоме принято рассматривать не как частицу, движущуюся вокруг ядра, а как облако некоторой формы, в котором рассредоточен заряд электрона. Таким образом, моделью электрона в атоме является *электронное облако*. На рисунке 13 изображено электронное облако атома водорода.



Рис. 13. Электронное облако атома водорода

В настоящее время принято считать, что электрон в атоме может находиться только в определённых состояниях (см. постулаты Бора). Электронному состоянию соответствует определённое (разрешённое) значение энергии

и электронное облако некоторой формы. Электронное состояние называется *орбиталью*.

**Атомная орбиталь** — состояние электрона в атоме, характеризующееся определённым значением энергии, формой и пространственной ориентацией электронного облака.

Электронное облако не имеет чётких границ, поэтому при изображении формы орбитали приводят не всё электронное облако, а лишь ту область пространства, внутри которой вероятность обнаружить электрон достаточно большая.

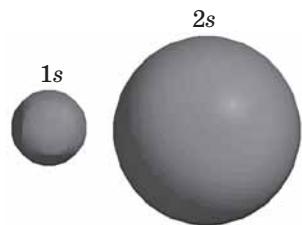


Рис. 14. Форма *s*-орбиталей

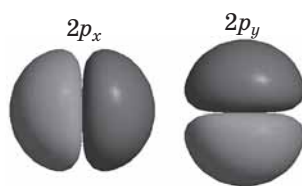


Рис. 15. Форма *p*-орбиталей

Орбитали могут иметь различную форму. Орбитали *s*-типа имеют шарообразную форму. На рисунке 14 изображены *s*-орбитали первого и второго энергетических уровней. С увеличением номера уровня, то есть его энергии, размеры орбиталей увеличиваются. Более сложную форму имеют *p*-орбитали (рис. 15).

Как видно, *p*-орбитали имеют гантелеобразную форму.

В атомах имеются также *d*- и *f*-орбитали ещё более сложной формы.

На каждом энергетическом уровне может быть строго определённое число орбиталей, причём возможное число орбиталей увеличивается с возрастанием номера энергетического уровня, так как с увеличением расстояния от ядра расширяется область пространства, в которой могут находиться электроны.

На каждом энергетическом уровне обязательно имеется шарообразная *s*-орбиталь: на первом — *1s*; на втором — *2s* и т. д. Для первого уровня она является единственной, так как область пространства, в которой могут разместиться электроны, очень мала.

Электроны, располагающиеся на орбитали, имеют определённое значение энергии. Так, *1s*-орбиталь атома водорода имеет радиус  $0,53 \text{ \AA}$  ( $0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). Энергия электрона, находящегося на этой орбитали, равна  $-1312 \text{ кДж/моль}$ . Эта величина, взятая с обратным знаком, равна энергии, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома. С увеличением номера энергетического уровня размеры орбиталей увеличиваются, энергии электронов, занимающих эти орбитали, возрастают.

Область пространства, в которой могут находиться электроны второго энергетического уровня, уже значительно больше, поэтому кроме шарообразной *2s*-орбитали на втором энергетическом уровне имеются три *2p*-орбитали, ориентированные вдоль трёх взаимно перпендикулярных пространственных осей. Энергии *2p<sub>x</sub>*-, *2p<sub>y</sub>*- и *2p<sub>z</sub>*-орбиталей одинаковы и близки к энергии *2s*-орбитали. На рисунке 16 приведена схема атомных орбиталей первого и второго энергетических уровней. Из схемы видно, что для перевода электрона с первого на второй энергетический уровень необходимо затратить очень большую энергию, примерно  $1000 \text{ кДж/моль}$ , тогда как электронный переход в пределах одного энергетического уровня требует энергии на порядок меньше.

На схемах орбитали обычно изображают не-

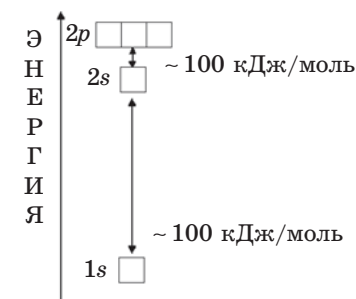


Рис. 16. Схема атомных орбиталей первого и второго энергетических уровней



большими квадратами. Такие схемы называют также *электронно-графическими*. Как видно, второй энергетический уровень состоит из двух *подуровней*.

**Энергетический подуровень** — совокупность электронных орбиталей с одинаковыми значениями энергии. Энергетические подуровни обозначаются буквами *s*, *p*, *d* и *f*.

Начиная с третьего энергетического уровня, в атоме появляются пять орбиталей ещё более сложной формы — *d*-орбитали, они образуют *3d*-подуровень. Четвёртый энергетический уровень помимо *s*-, *p*- и *d*-орбиталей включает семь *f*-орбиталей. В целом начальная часть схемы атомных орбиталей имеет вид, показанный на рисунке 17.

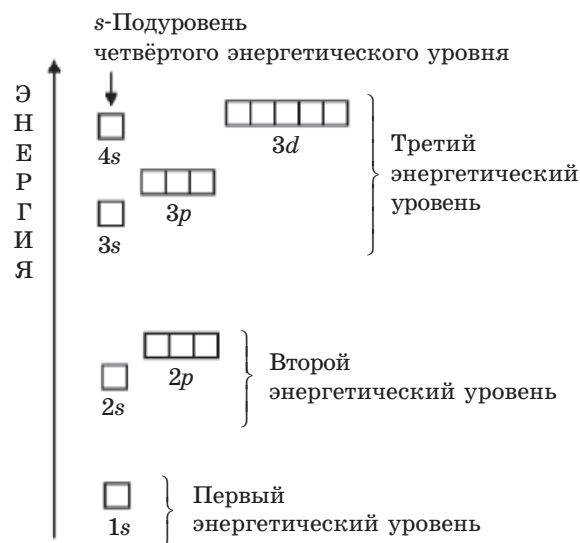


Рис. 17. Схема атомных орбиталей

Электронные оболочки атомов формируются путём заполнения орбиталей начиная с уровня, имеющего наименьшую энергию. На одной орбитали могут разместиться не более двух электронов с противоположными (антипараллельными) спинами.

**Спин** электрона упрощённо трактуют как его угловой момент вращения вокруг собственной оси. Ось вращения может располагаться в пространстве как угодно, но направлений вращения вокруг неё может быть только два — по часовой стрелке и против. Поэтому электрон может иметь два значения спина, одинаковых по абсолютной величине и противоположных по знаку. Орбиталь, на которой располагаются два электрона с противоположными спинами, является заполненной, а два электрона на ней называются *электронной парой* или *неподелённой электронной парой*.

Если на орбитали имеется один электрон, такая орбиталь называется частично или наполовину заполненной, а электрон — *неспаренным*.

Электрон на орбитали обозначается стрелкой. Электронная пара — двумя противоположно ориентированными стрелками:

- $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 1s \\ \hline \end{array}$  — заполненная орбиталь (электронная пара);  
 $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline 1s \\ \hline \end{array}$  — частично или наполовину заполненная орбиталь (неспаренный электрон).

Имея на вооружении представления о строении электронных оболочек атомов химических элементов, мы можем судить о взаимодействии атомов, которое приводит к образованию химических соединений.

### Вопросы и задания

1. Что такое радиоактивность? Почему явление радиоактивности послужило доказательством сложной структуры атомов?
2. Почему «планетарная модель атома» позволила объяснить результаты опыта Э. Резерфорда? Каковы достоинства и недостатки этой модели?
3. Сформулируйте постулаты Н. Бора. Что такое стационарное состояние электрона? Каково значение этого понятия для теории строения атома?

4. Почему принято считать, что электроны имеют двойственную природу? Что такое электронное облако?

5. Что такое энергетический уровень, подуровень, орбиталь?

6. Что такое энергия и форма орбитали? Как эти параметры используются для характеристики атомных орбиталей химических элементов?

7. Приведите схему атомных орбиталей. Сколько подуровней имеется на четвёртом энергетическом уровне? Сколько орбиталей имеется на  $d$ -подуровне? Сколько электронов может находиться на третьем энергетическом уровне?

## § 7. Связь между строением электронных оболочек атомов и значениями возможных валентностей и степеней окисления элементов в соединениях, количественный состав неорганических соединений

Рассмотрим, как изменяется строение электронных оболочек атомов химических элементов по мере увеличения заряда их ядер. Заряд ядра совпадает с атомным номером элемента в периодической системе. Сопоставим также взаимосвязь строения атома элемента с его химическими свойствами и значениями валентностей и степеней окисления в соединениях.

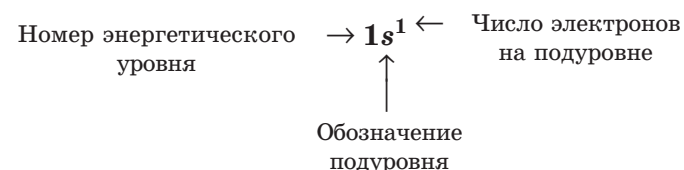
Элемент с атомным номером 1 — *водород* (H). Ядро этого элемента содержит один протон, электронная оболочка — один электрон, который располагается на орбитали с наименьшей энергией  $1s$ .

Электронно-графическая схема атома водорода:

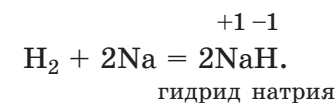


На практике пользоваться электронно-графической схемой не всегда удобно, проще для отображения электронной конфигурации воспользоваться *формулой электронной конфигурации* (её также называют электронной конфигурацией или электронной формулой).

Например, формула электронной конфигурации водорода:



На основании электронного строения атома водорода можно судить о химических свойствах водорода. Соединяясь с атомом более электроотрицательного элемента, водород будет частично отдавать свой электрон, степень окисления водорода при этом будет равна +1 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ). С другой стороны, атом водорода может принять один электрон на  $1s$ -орбиталь, степень окисления его при этом будет равна -1:



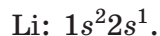
Следующий химический элемент — *гелий* (He), атомный номер 2. Формула электронной конфигурации:

He:  $1s^2$ .

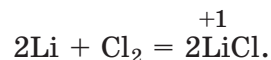
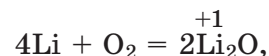
Первый энергетический уровень в атоме гелия завершён, электронная оболочка устойчива, гелий не образует никаких химических соединений, является инертным газом, существует в виде отдельных атомов (одноатомных молекул).

Следует отметить, что атомы гелия и других благородных газов являются весьма устойчивыми. Из этого следует, что атомы остальных элементов будут стремиться образовать электронные оболочки ближайших благородных газов, проявляя металлические (отдавая электроны) либо неметаллические (принимая электроны) свойства.

Элемент с атомным номером 3 — *литий* (Li). Его электронная конфигурация:

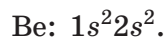


Из электронной конфигурации атома лития видно, что, отдав один внешний электрон, атом приобретет устойчивую электронную оболочку, как и у атома гелия, то есть для лития характерны реакции, в которых он проявляет восстановительные свойства. В образующихся соединениях степень окисления лития равна +1:

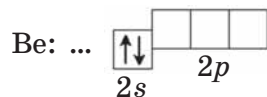


Можно заключить, что литий — металл, проявляющий в соединениях степень окисления +1.

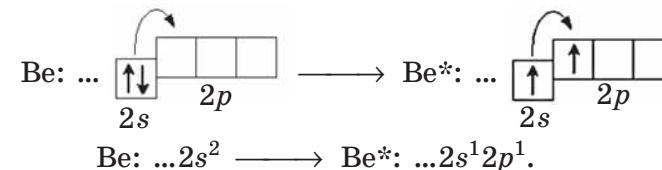
Следующий элемент — *бериллий* (Be), атомный номер 4. Формула электронной конфигурации:



На первый взгляд может показаться, что у атома бериллия повторяется электронное строение атома гелия, но свойства этих элементов совершенно различны. Бериллий — двухвалентный металл, в то время как гелий — инертный газ. Рассмотрим подробнее электронное строение атома бериллия (внутреннюю 1s-оболочку, не влияющую на химические свойства, приводить не будем):

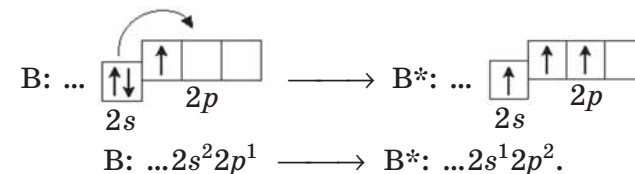


В отличие от атома гелия на внешнем энергетическом уровне атома бериллия имеется 2p-подуровень, энергия которого близка к энергии 2s-подуровня. Электрон с 2s-подуровня может легко переходить на 2p-подуровень, образуется так называемое *возбужденное состояние* атома бериллия с двумя неспаренными электронами:



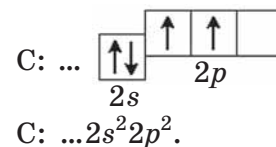
Наличие двух неспаренных электронов в возбужденном состоянии атома бериллия согласуется с его валентностью в соединениях, равной двум. Бериллий — двухвалентный металл, проявляет в соединениях степень окисления +2, образует оксид BeO и гидроксид Be(OH)<sub>2</sub>, обладающие амфотерными свойствами.

Элемент № 5 — *бор*. В: ...2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>. Атом бора, как и атом бериллия, может легко переходить в возбужденное состояние, в котором имеются три неспаренных электрона:



По мере заполнения второй электронной оболочки тенденция к отдаче электронов ослабевает (отдать три электрона гораздо сложнее, чем два или один, так как последующие электроны должны отдавать положительно заряженный ион), металлические свойства ослабевают. Бор — неметалл, в соединениях проявляет валентность, равную трём, оксид B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — кислотный, гидроксид H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — слабая борная кислота.

Элемент № 6 — *углерод*.

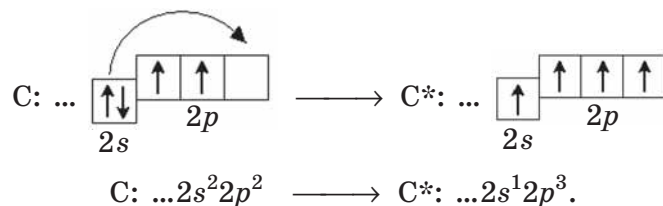


Как видно из электронно-графической схемы, электроны в атоме углерода заполняют разные 2p-орбитали. Это

объясняется тем, что, находясь на одной орбитали, одноимённо заряженные электроны испытывают электростатическое отталкивание, которое значительно уменьшается, если электроны находятся на разных орбиталях. Такой принцип заполнения орбиталей называется правилом Гунда.

**Правило Гунда** состоит в том, что электроны одного энергетического подуровня сначала заполняют орбитали по одному, затем дополняются наполовину заполненные орбитали.

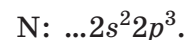
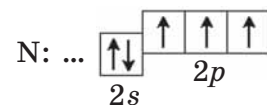
Атом углерода также легко может переходить в возбуждённое состояние, в котором имеется четыре неспаренных электрона:



Следует обратить внимание на уникальную особенность возбуждённого состояния атома углерода: число электронов на внешнем энергетическом уровне равно числу орбиталей (такое же свойство имеет атом водорода). То есть у атома углерода в возбуждённом состоянии внешняя (валентная) электронная оболочка заполнена ровно наполовину. Атому при этом невыгодно как отдавать, так и принимать электроны, единственный выход — обобществлять их с такими же атомами, то есть образовывать ковалентные связи. Неудивительно, что углерод является основой бесчисленного множества органических соединений, в основе которых лежат цепи и циклы, образованные ковалентно связанными между собой атомами углерода. Четырёхвалентность углерода даёт возможность образования разветвлённых структур и кратных связей, что увеличивает многообразие органических соединений.

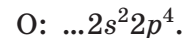
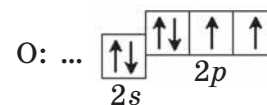
Углерод — неметалл. Валентность углерода в большинстве соединений равна IV (исключение — CO, в котором валентность углерода равна III). Оксиды: несолеобразующий CO (угарный газ) и кислотный CO<sub>2</sub> (углекислый газ), соответствующий ему гидроксид H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — слабая угольная кислота.

Элемент № 7 — азот.



В атоме азота три неспаренных электрона, которые могут участвовать в образовании трёх ковалентных связей. Ещё одну ковалентную связь азот может образовывать за счёт неподелённой электронной пары на 2s-подуровне (см. параграф 9). Таким образом, валентность азота может быть равна III (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub>) и IV (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Пятивалентным азот быть не может, так как для этого необходимо перевести 2s-электрон на третий уровень, что требует слишком больших затрат энергии и не компенсируется образованием дополнительных химических связей.

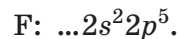
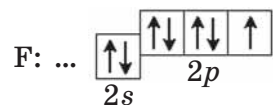
Следующий элемент — кислород, атомный номер 8.



В атоме кислорода два неспаренных электрона. В соединениях кислород проявляет валентность II (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>). Как и азот, кислород может образовать дополнительную ковалентную связь за счёт неподелённой электронной пары. Валентность кислорода при этом будет равна III (например, кислород трёхвалентен в молекуле угарного газа CO и ионе гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).



Элемент № 9 — фтор.



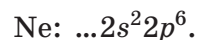
Один неспаренный электрон в атоме фтора обуславливает его валентность в соединениях, равную единице. Примеры соединений:  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{OF}_2$ .

При переходе от лития к фтору с увеличением атомного номера заряд ядер увеличивается, при этом формируется один и тот же второй электронный слой атома. Это приводит к тому, что электроны этого слоя сильнее притягиваются к ядру, радиусы атомов уменьшаются. Отметим, что такая закономерность наблюдается для элементов всех последующих периодов: наибольший радиус имеет атом щелочного металла, при переходе к галогену радиус уменьшается.

Сравнительно небольшой атом фтора легко принимает один электрон на внешний энергетический уровень и прочно удерживает его. При этом образуется фторид-ион  $\text{F}^-$ , степень окисления фтора в котором равна  $-1$ .

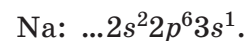
*Фтор — элемент с самыми ярко выраженными неметаллическими свойствами.* Его аналог хлор из третьего периода имеет значительно бóльший радиус атома, поэтому электроны внешнего энергетического уровня удерживаются ядром менее прочно.

Следующий элемент *неон* (атомный номер 10) имеет полностью заполненный второй энергетический уровень:



Завершённая электронная оболочка атома неона обуславливает его устойчивость. Неон — инертный газ, существует в виде отдельных атомов, как и гелий.

Заполнение третьего энергетического уровня начинается с  $3s$ -орбитали. Электронная конфигурация элемента № 11 — *натрия* — следующая:



Как видно, строение внешнего энергетического уровня натрия повторяет таковое для лития — в атомах обоих элементов на внешнем энергетическом уровне имеется один  $s$ -электрон, который атом легко отдаёт при образовании соединений. Литий и натрий относятся к семейству щелочных металлов. Химические свойства их во многом подобны. Формулы электронных конфигураций атомов щелочных металлов могут быть выражены в общем виде:  $\dots ns^1$  (где  $n = 2$  для лития,  $n = 3$  для натрия и т. д.). На примере строения атомов лития и натрия можно проиллюстрировать периодическое повторение электронного строения внешних электронных оболочек атомов химических элементов. Это обуславливает *периодическое повторение свойств* химических элементов.

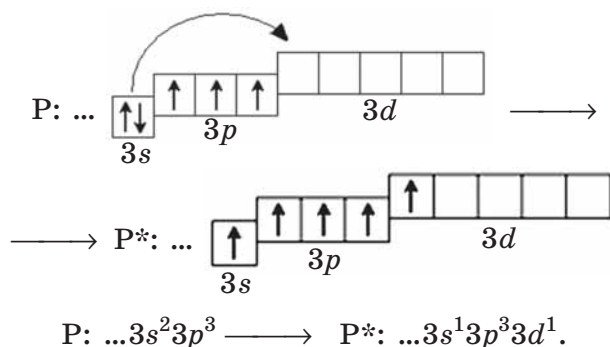
*С увеличением заряда ядер атомов химических элементов электронные конфигурации внешних электронных оболочек периодически повторяются.*

Элемент № 12 — *магний*.  $\text{Mg: } \dots 3s^2$ . Подобно бериллию, магний — двухвалентный металл. Но, поскольку валентные электроны магния находятся на третьем энергетическом уровне и располагаются дальше от ядра, чем валентные электроны бериллия, металлические свойства магния выражены более ярко, чем у бериллия. Это отражается и на характере соединений. Если оксид и гидроксид бериллия проявляют амфотерные свойства,  $\text{MgO}$  является основным оксидом, а  $\text{Mg(OH)}_2$  — основанием.

Элемент № 13 — *алюминий*.  $\text{Al: } \dots 3s^2 3p^1$ . Алюминий трёхвалентен ( $\text{Al}^*$ :  $\dots 3s^1 p^2$ ) так же, как и бор, но в отличие от последнего является металлом. Оксид и гидроксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al(OH)}_3$  амфотерны.

Электронная конфигурация внешнего слоя элемента № 14 — *кремния* повторяет таковую для углерода. Si:  $\dots 3s^2 3p^2$ . Кремний — неметалл,  $\text{SiO}_2$  является кислотным оксидом,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — кислотой, но более слабой, чем угольная, так как неметаллические свойства кремния слабее, чем углерода.

Элемент № 15 — *фосфор* является электронным аналогом азота. Но в отличие от атома азота атом фосфора благодаря наличию  $3d$ -орбиталей может легко переходить в возбуждённое состояние, в котором имеется пять неспаренных электронов:

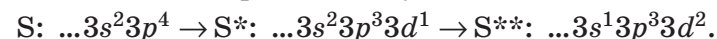


Высшая валентность фосфора пять, высший оксид ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) кислотный, ему соответствует фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Фосфор может быть и трёхвалентным, например, в оксиде  $\text{P}_2\text{O}_3$  и в простых веществах (белый фосфор  $\text{P}_4$ , чёрный и красный фосфор P). Валентность IV (как у азота) для фосфора менее характерна, она проявляется в ионе  $\text{PH}_4^+$ . Неметаллические свойства фосфора выражены слабее, чем у азота.

Элементы, которые могут проявлять различные валентности в образуемых ими соединениях, называются *поливалентными*.

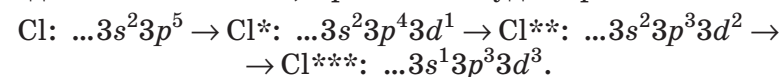
Элемент № 16 — *сера*. Основное состояние атома серы S:  $\dots 3s^2 3p^4$ . Как и атом фосфора, благодаря наличию

$d$ -орбиталей атом серы может легко переходить в возбуждённые состояния, причём их будет два:



В основном состоянии атома серы имеется два неспаренных электрона, поэтому сера может проявлять валентность II (например, в сероводороде  $\text{H}_2\text{S}$  и в простых веществах: ромбическая и моноклинная сера  $\text{S}_8$ , а также пластическая сера S). В первом возбуждённом состоянии атома серы имеется четыре неспаренных электрона, следовательно, сера может проявлять валентность IV ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Второе возбуждённое состояние атома серы характеризуется наличием шести неспаренных электронов. Высшая валентность серы равна VI. Примеры соединений:  $\text{SO}_3$  (высший оксид), серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Неметаллические свойства серы выражены слабее, чем у кислорода.

Следующим элементом является *хлор*. Атомный номер 17, электронная конфигурация: Cl:  $\dots 3s^2 3p^5$ . В основном состоянии у атома хлора, как и у его электронного аналога фтора, имеется один неспаренный электрон. Примеры соединений, в которых хлор одновалентен: свободный хлор  $\text{Cl}_2$ , хлороводород HCl. Но благодаря наличию  $d$ -орбиталей на третьем энергетическом уровне атом хлора, как и атомы фосфора и серы, может переходить в возбуждённые состояния, причём их будет три:



Поэтому хлор может проявлять в соединениях валентности III, V, VII. Примеры соединений:

III	V	VII
$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
хлористая	хлорноватая	хлорная
кислота	кислота	кислота

Завершается формирование  $3s$ - и  $3p$ -подуровней третьего энергетического уровня у элемента № 18 — *аргона*. Ar:  $\dots 3s^2 3p^6$ .

Восьмиэлектронная оболочка аргона так устойчива, что, несмотря на наличие  $3d$ -орбиталей, его атомы не принимают участия в образовании химических связей и аргон — инертный газ.

**Обобщим основные закономерности формирования электронных оболочек атомов химических элементов.** Строение электронных оболочек атомов химических элементов подчиняется строгим закономерностям. Электроны располагаются на атомных орбиталях, которые образуют энергетические уровни и подуровни. Электроны одного уровня имеют близкие значения энергий. Заполнение орбиталей определённого уровня начинается с  $s$ -орбитали, далее заполняются  $p$ -орбитали, после чего начинает формироваться следующая электронная оболочка — сначала  $s$ -, затем  $p$ -подуровень. Очевидно, что атомы элементов со сходной электронной конфигурацией внешнего электронного слоя будут иметь похожие химические свойства.

#### **Пример. Щелочные металлы.**

Общая формула электронной конфигурации щелочных металлов  $\dots ns^1$ . Для Li  $n = 2$ ; Na  $n = 3$ ; K  $n = 4$  и т. д. Свойства всех щелочных металлов похожи. Их атомы легко отдают один электрон, поэтому это активные металлы, проявляющие степень окисления  $+1$ . Все их оксиды имеют состав  $Me_2O$  и являются основными, гидроксиды ( $MeOH$ ) — щёлочи.

В свете теории строения атома очевидно, что химические свойства элементов определяются строением внешних электронных оболочек их атомов. Напомним, что число электронов в атоме равно числу протонов в ядре. По мере увеличения заряда ядер строение внешних электронных оболочек повторяется. Получается, что при монотонном увеличении заряда ядер свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими соединений периодически повторяются.

Формулировка периодического закона, сделанная Д. И. Менделеевым в 1869 году, звучит так:

«Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величин **атомных весов** элементов».

В настоящее время периодический закон формулируется следующим образом:

*Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.*

Сравнивая эти две формулировки, можно оценить, как далеко шагнула наука за полтора века со времени открытия периодического закона. С другой стороны, история не знает столь великого открытия, сделанного с таким опережением времени. Этот научный подвиг навсегда вписал имя русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева в галерею величайших мыслителей человечества.

Графическим отображением периодического закона является периодическая таблица химических элементов. Рассмотрим её структуру. Периодическая таблица химических элементов состоит из горизонтальных строк — *периодов* и вертикальных столбцов — *групп*.

Каждый **период** начинается со щелочного металла (первый — с водорода) и завершается галогеном и благородным газом (первый — только благородным газом). Такой ряд элементов соответствует формированию  $s$ - и  $p$ -подуровней соответствующего энергетического уровня. Элементы, составляющие этот ряд, называются  $s$ - и  $p$ -элементами. Поскольку на первом энергетическом уровне имеется лишь одна  $1s$ -орбиталь, первый период включает только два элемента — водород и гелий, они являются  $s$ -элементами. На втором энергетическом уровне четыре орбитали — одна  $2s$  и три  $2p$ , поэтому второй период включает восемь элементов — два  $s$ -элемента и шесть  $p$ -элементов — от лития до

неона. Аналогичная структура у третьего периода, в нём также восемь элементов (Na — Ar). Первый, второй и третий периоды называются *малыми периодами*.

Мы подробно изучили строение электронных оболочек первых восемнадцати элементов, образующих три малых периода периодической системы. Рассмотрим формирование электронных оболочек атомов следующих элементов.

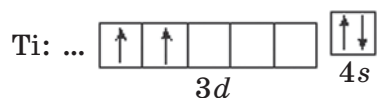
Сначала заполняется  $4s$ -подуровень, поскольку его энергия меньше энергии  $3d$ -подуровня (см. рис. 17). Поэтому *четвёртый период*, как и предыдущие, начинается со щелочного металла *калия* (K:  $\dots 4s^1$ ) далее следует щёлочноземельный металл *кальций* (Ca:  $\dots 4s^2$ ). Оба являются  $s$ -элементами. По своим свойствам они похожи на соответствующие  $s$ -элементы третьего периода. Калий, как и натрий, — щелочной металл. Кальций, как и магний, двухвалентен, только в отличие от магния кальций является щёлочноземельным металлом. Гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — щёлочь, тогда как  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — слабое основание. Это отличие обусловлено тем, что у атомов элементов каждого последующего периода формируется новый электронный слой, поэтому растут радиусы атомов и усиливаются металлические свойства (способность атома отдавать электроны).

Дальнейшее формирование электронных оболочек атомов происходит за счёт заполнения  $d$ -орбиталей предыдущего электронного слоя, при этом заполнение пяти  $3d$ -орбиталей даёт десять  $d$ -элементов от скандия до цинка.



Валентными электронами *скандия* являются один  $3d$ - и два  $4s$ -электрона, поэтому скандий — трёхвалентный металл, оксид  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  основной, гидроксид  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  — основание.

Следующий  $3d$ -элемент — *титан*:

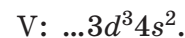


Электроны заполняют  $3d$ -подуровень в соответствии с правилом Гунда — по одному на орбитали. Формула электронной конфигурации атома титана:



В атоме титана четыре валентных электрона, в соединениях он может быть двух-, трёх- и четырёхвалентным. Примеры:  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}_2$ .

За титаном следует *ванадий*:

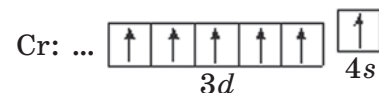


За счёт пяти валентных электронов ванадий может проявлять высшую валентность в соединениях, равную пяти. Пример:  $\text{V}_2\text{O}_5$  — катализатор окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в процессе производства серной кислоты. Кроме этого ванадий бывает двух-, трёх- и четырёхвалентным.

Четвёртый  $3d$ -элемент — *хром*. Казалось бы, что в основном состоянии атома хрома на  $d$ -подуровне должно находиться четыре электрона, но в действительности их пять:



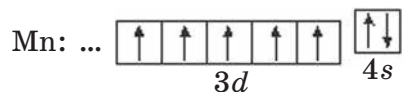
Такая электронная конфигурация атома хрома обусловлена тем, что повышенной стабильностью обладают не только полностью заполненные энергетические уровни и подуровни, но и наполовину заполненные. Поэтому для обеспечения наполовину заполненной  $3d$ -оболочки электрон с  $4s$ -подуровня «проскакивает» на  $3d$ -подуровень:



Таким образом, в атоме хрома шесть неспаренных электронов и его высшая валентность равна VI. Действительно, известны соединения шестивалентного хрома:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др. В образовании соединений могут участвовать не все валентные электроны атома хрома, в связи с этим его валентность в соединениях может быть равной двум ( $\text{CrCl}_2$ ), трём ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), четырём ( $\text{CrO}_2$ ).



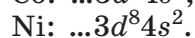
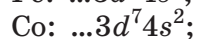
В атоме *марганца* дополняется  $4s$ -орбиталь, а  $3d$ -подуровень остаётся наполовину заполненным:



Марганец, как и хром, — поливалентный элемент, его высшая валентность равна VII.

Примеры соединений:  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  («марганцовка»).

За марганцем следуют *железо, кобальт, никель*:



По мере заполнения  $3d$ -подуровня его электроны проявляют меньшую тенденцию участвовать в образовании химических связей, поэтому значение высшей валентности у данных элементов снижается. Железо и кобальт в соединениях, как правило, двух- и трёхвалентны ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoSO}_4$ ), никель в основном двухвалентен ( $\text{NiO}$ ).

Девятый  $3d$ -элемент — *медь*. До завершения  $3d$ -подуровня атому меди не хватает одного электрона, поэтому, как и в случае хрома, для меди наблюдается «проскок» электрона с  $4s$ -подуровня. Электронная конфигурация меди:



В соединениях медь, как правило, одно- и двухвалентна:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

Завершает семейство  $3d$ -элементов *цинк*:



Цинк — двухвалентный металл, то есть электроны его заполненного  $3d$ -подуровня не являются валентными. Примеры соединений:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ . Гидроксид цинка амфотерен.

После завершения  $3d$ -подуровня в атомах последующих элементов происходит заполнение трёх  $4p$ -орбиталей,

при этом формируются электронные оболочки шести  $4p$ -элементов (от Ga до Kr).

Элемент № 35 — *криптон* (Kr) завершает четвёртый период, который включает 18 элементов. В четвёртом периоде у атомов  $s$ - и  $p$ -элементов заполняются электронами подуровни четвёртого уровня, у  $3d$ -элементов — подуровни предыдущего третьего уровня. Получается, что  $3d$ -элементы как бы «запаздывают» на один период. Аналогичная картина наблюдается и с последующими  $d$ -элементами.  $4d$ -элементы находятся в пятом периоде (Y — Cd),  $5d$ -элементы — в шестом периоде (Lu — Hg).

Структура *пятого периода* периодической системы повторяет четвёртый: сначала два  $5s$ -элемента (Rb и Sr), затем «опоздавшие»  $4d$ -элементы (Y — Cd), далее  $5p$ -элементы (In — Xe), всего 18 элементов.

*Шестой период* периодической системы содержит 32 элемента, то есть на четырнадцать элементов больше, чем предыдущий. Эти четырнадцать элементов появляются за счёт заполнения семи  $4f$ -орбиталей. Таким образом,  $4f$ -элементы (лантаноиды) «запаздывают» ещё больше — на два периода. Аналогичная ситуация и с  $5f$ -элементами (актиноидами), которые находятся в *седьмом периоде*.

В целом таблица химических элементов состоит из семи периодов.

В **группах** периодической системы находятся элементы, атомы которых имеют подобные электронные конфигурации внешних ( $s$ - и  $p$ -элементы) и предвнешних ( $d$ - и  $f$ -элементы) энергетических уровней, следовательно, группы образованы элементами, имеющими подобные свойства.

Рассмотренный вариант периодической таблицы носит название *полудлинный* (см. приложение). Существуют и другие варианты таблицы.

*Таблицы Менделеева бывают разными, даже спиральными и фрактальными.*

Помимо рассмотренного полудлинного существует множество вариантов периодической таблицы. В полу-

длинном варианте, включающем восемнадцать групп, лантаноиды и актиноиды расположены в нижней части таблицы отдельными строками. В *длинном* варианте таблицы они образуют отдельные четырнадцать групп, но этот вариант менее удобен и используется редко.

Другой вариант построения периодической таблицы — *короткий* — включает восемь групп элементов. Он приведён в большинстве учебников прошлых лет и сейчас не потерял актуальности. Элементы больших периодов при этом расположены в два ряда, а группы разделяются на **главные подгруппы**, состоящие из *s*- и *p*-элементов, и **побочные**, образованные *d*-элементами.

В коротком варианте таблицы, как и в полудлинном, лантаноиды и актиноиды расположены в нижней части отдельными строками.

Периоды периодической таблицы указывают арабскими цифрами. Для групп существует два вида нумерации. В варианте нумерации римскими цифрами для главных подгрупп после цифры ставится буква А, для побочных — В. Например: натрий — элемент IА группы, марганец — элемент VIIВ группы. В современном полудлинном варианте группы нумеруются арабскими цифрами от 1 до 18.

Существует много вариантов периодической таблицы. Наиболее экзотические — спиральный и фрактальный приведены на рисунках 18 и 19.

Многие издания периодической таблицы включают многочисленные справочные данные об элементах (электроотрицательность, радиус атома, физические свойства простого вещества, значения валентностей и характер соответствующего оксида и т. д.).

### Интересно знать!

**Периодическая таблица и «параллелограмм сил».** Наиболее наглядно изменение металлических и неметаллических свойств можно проследить, используя упрощённую схему таблицы, из которой исключены *d*- и *f*-элементы

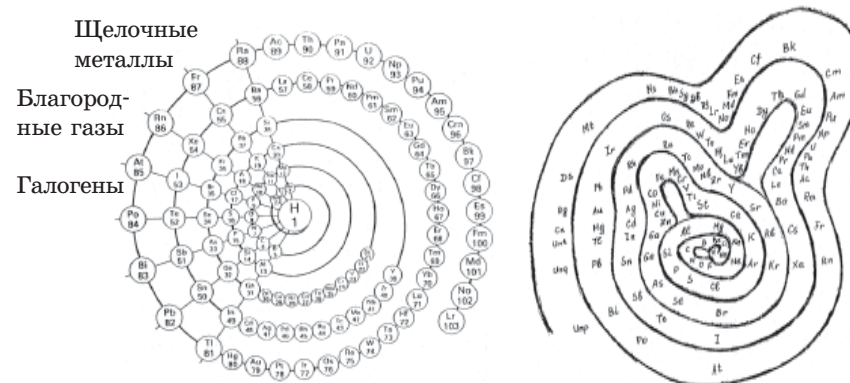


Рис. 18. Спиральная форма периодической системы

Рис. 19. Фрактальная форма периодической системы

(все они — металлы), а также водород и благородные газы, являющиеся неметаллами. В такой упрощённой схеме представлены лишь оставшиеся *s*- и *p*-элементы, среди которых проходит граница между металлами и неметаллами. Пользуясь этой схемой, можно легко увидеть основные тенденции изменения свойств элементов. Стрелки показывают направления усиления металлических свойств. По мере увеличения заряда ядер металлические свойства ослабевают в периодах и усиливаются в группах.

← Металлические свойства →

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Unt	Unq	Unp	Unh	

Мы получили своеобразный «параллелограмм сил», в котором основное направление усиления металлических

свойств соответствует диагонали фтор — франций. Соответственно граница между металлами и неметаллами должна проходить в направлении другой диагонали В — Si — As — Te — At. Эта линия наиболее наглядно выглядит в полудлинном варианте таблицы и имеется практически во всех её новых изданиях. Неметаллы полностью занимают правую верхнюю часть таблицы. Это значит, что среди вновь открытых элементов уже не будет неметаллов, разве что благородный газ (Uuo).

В целом изменение металлических и неметаллических свойств элементов и соответственно кислотного и основного характера их оксидов и гидроксидов может быть представлено следующими закономерностями:

- в периодах для *s*-и *p*-элементов с увеличением заряда ядер растёт число электронов на внешнем энергетическом уровне, радиус атома уменьшается, следовательно, металлические свойства ослабевают;
- в главных подгруппах с увеличением номера периода радиус атомов возрастает, металлические свойства усиливаются;
- для элементов, проявляющих различные степени окисления, с увеличением степени окисления кислотный характер оксидов и гидроксидов усиливается.

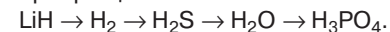
### Вопросы и задания

1. Каков физический смысл атомного номера элемента? Поясните это на примерах следующих нуклидов:  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{23}_{11}\text{Na}$ .
2. Почему в своих соединениях водород всегда одновалентен? Какие значения степени окисления характерны для водорода? Приведите примеры соответствующих соединений.
3. Как изменяются металлические свойства в ряду элементов Na — Mg — Al — Si — P — S — Cl? Как изменяется радиус атомов в приведённом ряду? Какими оксидами (основными, кислотными, амфотерными) являются высшие оксиды этих элементов?
4. Почему бериллий, имеющий электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2$ , является активным металлом, тогда как гелий с похожей электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня ( $1s^2$ ) — инертным газом?

5. Почему такие элементы, как сера, фосфор, хлор, являются поливалентными?

6. Химический элемент, электронная конфигурация которого  $\dots ns^2 np^4$ , образует оксид, массовая доля кислорода в котором равна 50 %. Что это за элемент?

7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Определите степень окисления водорода во всех приведённых веществах. Укажите соединения элементов, проявляющих переменную валентность.

8. Сформулируйте периодический закон Д. И. Менделеева. Чем обусловлено периодическое повторение свойств химических элементов?

9. Что такое период периодической системы? Какие периоды являются малыми, какие — большими?

10. На чём основана классификация химических элементов на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы? Почему *3d*-элементы находятся в четвёртом периоде периодической системы, а *4f*-элементы — в шестом?

11. Что такое группа периодической системы? Какой общий признак у элементов одной группы?

12. Чем отличаются короткий и полудлинный варианты периодической таблицы химических элементов?

13. Напишите формулы электронных конфигураций *3d*-элементов в степенях окисления, которые они имеют в составе следующих соединений:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;  $\text{MnSO}_4$ ;  $\text{CuCl}$ ;  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

14. Для растворения 11,2 г оксида двухвалентного элемента понадобилось 38 мл 33%-ной соляной кислоты плотностью 1,164 г/мл. Оксид какого элемента был взят?

15. Некоторый элемент V группы периодической системы образует соединение с водородом, в котором массовая доля последнего составляет 8,8 %. Установите элемент.

# КАК ИЗ АТОМОВ ОБРАЗУЮТСЯ ВЕЩЕСТВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

## § 8. Почему и как атомы соединяются между собой. Химические связи создали наш мир

Все вещества образованы из атомов. Напомним: атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, располагающихся вокруг ядра на атомных орбиталях. Орбитали образуют подуровни (*s*, *p*, *d*, *f*), подуровни объединяются в энергетические уровни (первый, второй, третий и т. д.). На каждой орбитали может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. На *s*-подуровне, состоящем из одной орбитали, может располагаться два электрона; на трёх орбиталях *p*-подуровня — шесть электронов; на пяти орбиталях *d*-подуровня — десять. Соответственно в каждом периоде периодической системы имеются по два *s*-элемента, шесть *p*-элементов (начиная со второго периода) и десять *d*-элементов (четвёртый и последующие периоды).

Казалось бы, этих знаний о строении атомов химических элементов вполне достаточно для понимания их свойств. А так как все вещества образованы из атомов, на этом можно завершить изучение теории строения вещества. Но, как это ни парадоксально, при обычных условиях атомы большинства химических элементов в свободном виде не существуют. Исключением являются лишь атомы благородных газов, существующие при обычных условиях в несвязанном виде. Во всех остальных случаях атомы входят в состав химических соединений, в которых они связаны посредством химических связей. Даже простые вещества всех химических элементов, кроме благородных газов, являются химическими соединениями.

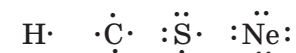
Например, простое вещество водород состоит из молекул  $H_2$ , в которых два атома водорода связаны одной ковалентной связью:  $H-H$ . В алмазе, одной из аллотропных модификаций углерода, каждый атом углерода связан с соседними атомами четырьмя ковалентными связями. Простые вещества металлов также являются химическими соединениями, в которых атомы связаны друг с другом металлическими связями.

*Химическая связь* — это взаимодействие, связывающее отдельные атомы в химические соединения.

Таким образом, способность образовывать химические связи является важнейшим свойством атомов, без рассмотрения которого невозможно судить о строении и свойствах химических веществ.

Химические связи образуются за счёт перераспределения электронов между электронными оболочками атомов. Участвовать в образовании химических связей могут только те электроны, которые слабее всего связаны с ядром, то есть электроны внешних электронных оболочек. Такие электроны называются *валентными*.

Валентные электроны принято обозначать точками, которые окружают химический символ элемента. Такие формулы называются *электронными формулами*:

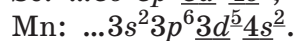
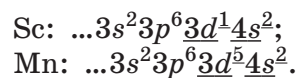


Для атомов *s*- и *p*-элементов валентными являются *s*- и *p*-электроны внешнего энергетического уровня, причём для возбуждённых состояний атомов *s*- и *p*-элементов третьего и последующих периодов валентными являются также электроны, перешедшие на *d*-подуровень (вспомните пятивалентный фосфор, четырёх- и шестивалентную серу, трёх-, пяти- и семивалентный хлор).



В случае атомов  $d$ -элементов валентными являются  $s$ -электроны внешнего уровня и  $d$ -электроны предвнешнего уровня, которые завершают формирование электронной оболочки атома.

**Пример.** Валентные электроны атомов скандия и марганца.



В приведённых формулах электронных конфигураций валентные электроны подчеркнуты. Таким образом, валентность скандия равна трём, а у марганца высшая валентность равна семи. Это согласуется с существованием соответствующих соединений:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ;  $\text{KMnO}_4$  («марганцовка»).

Как было сказано выше, при обычных условиях устойчивы только атомы благородных газов. Из этого реально наблюдаемого явления можно сделать два важных вывода.

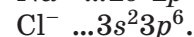
- Внешние электронные оболочки атомов благородных газов являются весьма устойчивыми. Такие электронные оболочки называются *завершёнными*. Завершённая электронная оболочка атома гелия включает два электрона ( $1s^2$ ). Атомы остальных благородных газов имеют восьмиэлектронные завершённые оболочки ( $\dots ns^2 np^6$ ).

- Все остальные атомы будут стремиться сформировать подобные стабильные завершённые оболочки за счёт отдачи либо приёма электронов. В зависимости от того, какая тенденция преобладает, элементы делятся на две большие группы: *металлы* и *неметаллы*.

Атомы металлов, валентные оболочки которых далеки до завершения, легко отдают электроны, тогда как атомы неметаллов, у которых валентные электронные оболочки близки к завершению, стремятся принимать электроны. В каждом случае структуры электронных оболочек будут

приближаться к устойчивым электронным конфигурациям атомов благородных газов, то есть к завершению.

Например, при образовании хлорида натрия из простых веществ атомы натрия отдают по одному электрону, а атомы хлора — принимают. В результате образуются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , из которых состоят кристаллы  $\text{NaCl}$ . Электронные конфигурации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  такие же, как у атомов неона и аргона соответственно:



Хлорид натрия, в котором ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  имеют завершённые электронные оболочки, является устойчивым соединением, в отличие от отдельных атомов натрия и хлора.

При образовании химической связи всегда выделяется энергия. Эта энергия называется *энергией связи*.

Энергии большинства химических связей имеют значения порядка нескольких сотен кДж/моль. На практике энергию, выделяющуюся при образовании химической связи, измерить сложно. Проще измерить энергию, которую необходимо затратить для разрыва связи. В соответствии с законом сохранения энергии эти величины будут равны.

**Энергия связи** — энергия, которую необходимо затратить для разрыва химической связи.

При образовании химической связи валентные электроны перераспределяются между образующими её атомами, то есть атомы в процессе взаимодействия могут отдавать либо принимать электроны. Обе эти тенденции — отдачи и присоединения электронов — характеризует электроотрицательность (ЭО).

**Электроотрицательность** — величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны от других атомов.

Чаще всего на практике используется *относительная шкала электроотрицательности*, в которой максимальное значение электроотрицательности равно 4,10 у атома фтора. Наименьшие значения электроотрицательности, близкие к 1, — у атомов щелочных металлов.

Значения электроотрицательности атомов химических элементов приводятся во многих изданиях периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Химическая связь образуется между атомами за счёт перераспределения электронов между их валентными оболочками, поэтому тип образующейся связи будет определяться *разностью значений электроотрицательности* взаимодействующих атомов. Её обозначают  $\Delta\text{ЭО}$ . Электроотрицательность является характеристикой атома, тогда как тип химической связи будет определяться значением  $\Delta\text{ЭО}$ .

Если химическая связь образована двумя одинаковыми атомами,  $\Delta\text{ЭО}$  равна нулю. Это значит, что валентные электроны будут в равной степени принадлежать каждому атому, связь будет *ковалентной неполярной*.

**Примеры:** ковалентные неполярные связи имеются в молекулах  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ .

#### Значения электроотрицательности некоторых химических элементов

Период	Группа						
	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIA)	4 (IVA)	5 (VA)	6 (VIA)	7 (VIIA)
1	H 2,20						
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83

Период	Группа						
	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIA)	4 (IVA)	5 (VA)	6 (VIA)	7 (VIIA)
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
5	Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
6	Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90
7	Fr 0,86	Ra 0,97					

В случае, если  $\Delta\text{ЭО}$  невелика и не превышает 0,5, между атомами образуются ковалентные малополярные связи.

#### Пример. Химическая связь в углеводородах.

Каркасами органических соединений являются углеводороды. Молекулы их включают цепи из атомов углерода, связанных между собой неполярными связями. В углеводородах имеются связи C—H, являющиеся малополярными ( $\Delta\text{ЭО} = 0,30$ ).

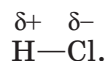
Ковалентные малополярные связи могут образовываться также между атомами одного элемента. Например, в молекуле хлорэтана  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ , связь C—C является ковалентной малополярной.

*Ковалентные полярные* связи образуются между атомами, электроотрицательность которых различается не слишком сильно.

#### Пример. Хлороводород HCl.

Молекула H—Cl образована атомами водорода и хлора. Электроотрицательность водорода равна 2,20, хлора — 2,83.  $\Delta\text{ЭО} = 0,63$ . Это значит, что электроны, образующие

связь, будут смещены к более электроотрицательному атому хлора. Молекула является полярной. На атоме хлора будет частичный отрицательный заряд, на атоме водорода — частичный положительный. Частичный заряд обозначается греческой буквой  $\delta$ :



Образовавшаяся молекула является диполем. Связь между атомами водорода и хлора ковалентная полярная.

Если разность электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, достаточно велика, атом с высокой электроотрицательностью захватывает электроны у атома с низкой электроотрицательностью. При этом образуется *ионная* связь. Понятно, что это случай взаимодействия между атомами с различными свойствами, то есть между атомами металлов и неметаллов. Для образования ионной связи  $\Delta \text{ЭО}$  должна быть примерно равна 2 или больше.

Можно заключить, что тип химической связи определяется свойствами взаимодействующих атомов, в первую очередь значениями их электроотрицательности и разностью этих значений. В дальнейшем мы рассмотрим механизмы образования и основные характеристики химических связей различных типов.

### Вопросы и задания

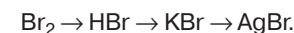
1. Почему атомы большинства химических элементов не существуют при обычных условиях в виде несвязанных между собой атомов? Есть ли исключение из этой закономерности?
2. За счёт каких частиц, составляющих атомы, образуется химическая связь?
3. Что такое энергия связи? Может ли она иметь отрицательные значения?
4. Что такое валентные электроны? Сколько валентных электронов у атомов калия, кислорода, серы?
5. Что такое электроотрицательность? Как зависит тип химической связи от электроотрицательности образующих её атомов?

6. Чем различаются между собой ковалентная и ионная связи? Является ли ковалентная полярная связь отдельным типом химической связи?

7. Химические связи каких типов образуются между атомами неметаллов; металлов и неметаллов?

8. Укажите тип химической связи в следующих соединениях: бромоводород, метан, фторид лития, фтор, сера.

9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

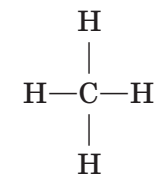


Для реакций, протекающих в водном растворе, приведите ионные уравнения. Укажите типы химических связей в приведённых соединениях.

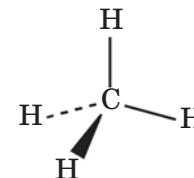
## § 9. Увидим невидимое. Пространственное строение молекул, образованных атомами элементов 2-го периода

Вопрос о форме молекул касается структур, состоящих из более чем двух атомов, так как двухатомные молекулы могут быть только линейными.

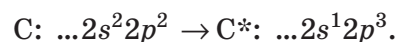
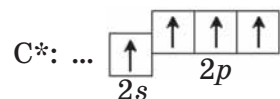
В качестве примера рассмотрим молекулу метана  $\text{CH}_4$ . Структурная формула метана следующая:



Казалось бы, молекула должна иметь плоскую крестообразную форму. В действительности молекула метана имеет форму правильного тетраэдра:



Для объяснения этого факта необходимо рассмотреть электронное строение атома углерода, находящегося в возбуждённом состоянии, в котором у него имеется четыре неспаренных электрона:



В возбуждённом состоянии у атома углерода имеются один электрон на  $s$ -орбитали шарообразной формы и три электрона на  $p$ -орбиталях гантелеобразной формы. При образовании ковалентных связей с атомами водорода, у которых валентными являются электроны на шарообразных  $1s$ -орбиталях, возможны следующие виды перекрытия электронных облаков (рис. 20, 21).



Рис. 20. Перекрытие  $2s$ -облака атома углерода и  $1s$ -облака атома водорода



Рис. 21. Перекрытие  $2p$ -облака атома углерода и  $1s$ -облака атома водорода

При таком перекрытии ковалентные связи в молекуле метана, образованные за счёт одного  $2s$ - и трёх  $2p$ -электронов атома углерода, должны различаться между собой. В действительности все четыре связи в молекуле  $\text{CH}_4$  одинаковы по энергии и длине. Для объяснения этого факта было высказано предположение, что при образовании ковалентных связей в молекуле метана все четыре валентные орбитали атома углерода приобретают одинаковую форму асимметричных восьмёрок (рис. 22).

Следующий вопрос — о расположении четырёх таких орбиталей атома углерода в пространстве. Напомним, что на каждой орбитали имеется электрон, несущий отрицательный заряд. То есть четыре облака будут испытывать по

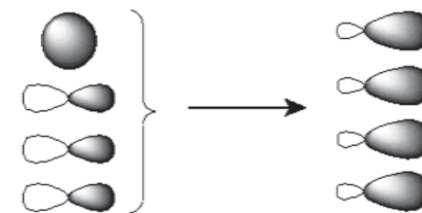


Рис. 22. Видоизменение валентных орбиталей атома углерода

отношению друг к другу электростатическое отталкивание. Поэтому наиболее выгодное их расположение в пространстве — вдоль осей правильного тетраэдра. Отсюда следует, что молекула метана будет иметь такую же форму (рис. 23).

Угол между связями  $\text{C—H}$  (напомним, такой угол называется *валентным*) равен углу между осями правильного тетраэдра и составляет  $109^\circ 28'$ . Это значение было получено в результате исследования метана с помощью физических методов.

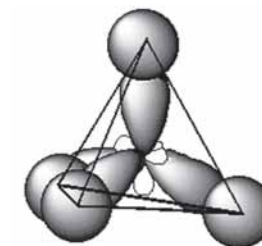


Рис. 23. Пространственное строение молекулы метана

Представление о том, что электронные облака валентных электронов при образовании связи претерпевают изменения и становятся одинаковыми, получило название *гибридизация*.

**Гибридизация** — модель, предполагающая образование из исходных  $s$ - и  $p$ -орбиталей смешанных орбиталей (гибридов), имеющих форму и пространственное расположение, оптимальные для ковалентного связывания.

Таким образом, концепция гибридизации позволила успешно объяснить тетраэдрическое строение молекулы метана.

Гибридизация с участием одной  $s$ -орбитали и трёх  $p$ -орбиталей называется  *$sp^3$ -гибридизацией*.

Тип гибридизации  $sp^3$  имеют атомы углерода не только в метане, но и в других алканах. Углеродная цепь, со-



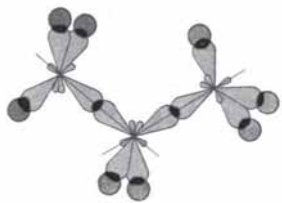


Рис. 24. Перекрывание орбиталей в молекуле пропана

стоящая из таких атомов, будет зигзагообразной, угол С—С—С в алканах должен быть близок к тетраэдрическому, что и наблюдается на самом деле (рис. 24).

Концепция гибридизации позволяет объяснять форму молекул, образованных с участием также и других атомов, в частности, атомов азота и кислорода, которые, как и атомы углерода, могут находиться в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

В случае атома азота в молекуле аммиака не все четыре гибридные орбитали будут одинаковыми. На трёх гибридных орбиталях располагаются неспаренные электроны, за счёт которых образуются ковалентные связи с атомами водорода, тогда как на четвёртой  $sp^3$ -гибридной орбитали находится неподелённая электронная пара (рис. 25).

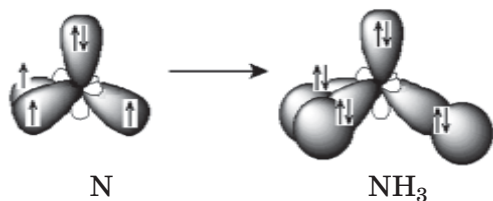


Рис. 25. Образование молекулы аммиака

В результате перекрывания электронных облаков атома азота с облаками атомов водорода образуется молекула аммиака  $NH_3$ , форма которой определяется  $sp^3$ -гибридизацией орбиталей атома азота. Молекула не может быть плоской, она будет иметь форму треугольной пирамиды. Форма молекул определяется координатами ядер атомов. Валентный угол Н—N—Н в молекуле аммиака равен  $107,3^\circ$  и близок по величине к углу в правильном тетраэдре.

Меньшее значение валентного угла в молекуле аммиака по сравнению с углом между осями правильного тетраэдра объясняется тем, что электростатическое отталкивание от неподелённых электронных пар больше, чем от общих электронных пар.

За счёт неподелённой электронной пары  $sp^3$ -гибридный атом азота в молекуле аммиака может присоединять ион водорода по донорно-акцепторному механизму с образованием иона аммония (рис. 26).

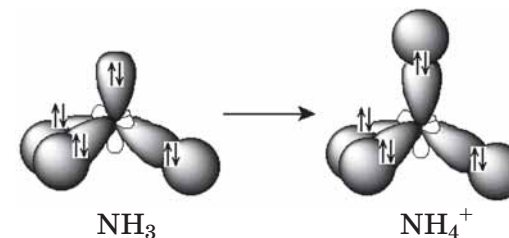


Рис. 26. Образование иона аммония

Ион аммония, как и молекула метана, имеет форму правильного тетраэдра. Только молекула метана электронейтральна, в то время как ион аммония имеет заряд +1.

У атома кислорода на внешнем энергетическом уровне имеются шесть электронов, расположенных на четырёх орбиталях. При образовании молекулы воды орбитали атома кислорода, на которых находятся неспаренные электроны, перекрываются с электронными орбиталями двух атомов водорода (рис. 27).

Однако имеющиеся в молекуле неподелённые электронные пары

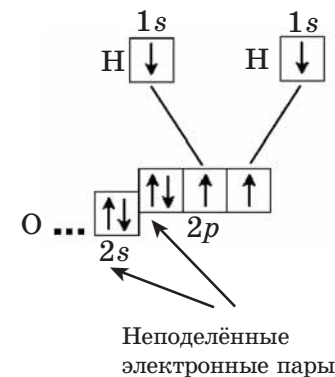


Рис. 27. Орбитали одного атома кислорода и двух атомов водорода

атома кислорода не позволяют ей быть линейной. Валентный угол Н—О—Н в молекуле Н<sub>2</sub>О равен 104,5° и также близок к тетраэдрическому углу. Молекула воды имеет угловую форму (рис. 28).

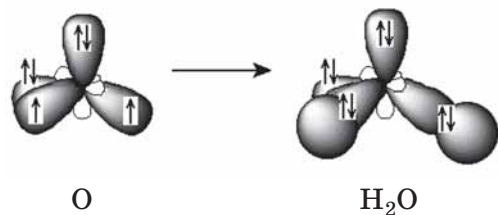


Рис. 28. Образование молекулы воды

Существуют и другие типы гибридизации атомных орбиталей. Так, *sp<sup>2</sup>-гибридизация* имеет место при смешении одной *s*- и двух *p*-орбиталей. В результате все три орбитали приобретают одинаковую форму асимметричных восьмёркок. Они, в свою очередь, располагаются в одной плоскости, угол между их осями составляет 120° (рис. 29).

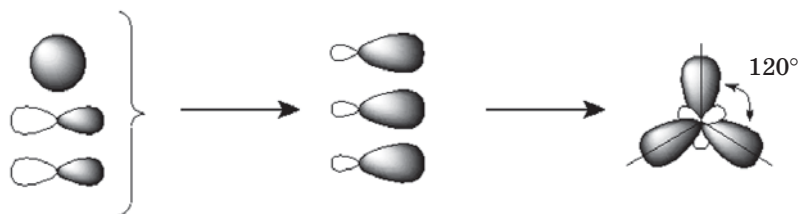
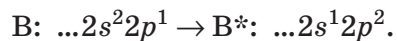


Рис. 29. *sp<sup>2</sup>*-Гибридизация орбиталей

С позиции *sp<sup>2</sup>*-гибридизации объясняются формы ряда молекул. В частности, молекула трифторида бора ВF<sub>3</sub> является плоской, углы между связями В—F составляют 120°.

Вспомним электронное строение атома бора:



Как видно, в возбуждённом состоянии атома бора имеется один электрон на *2s*-орбитали и два электрона на двух *2p*-орбиталях. При образовании молекулы ВF<sub>3</sub> из трёх исходных орбиталей формируются три гибридные орбитали, за счёт которых образуются три  $\sigma$ -связи с атомами фтора. Форма молекулы определяется *sp<sup>2</sup>*-гибридизацией центрального атома бора. Молекула будет иметь плоскостное строение с валентными углами, равными 120°, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

В *sp<sup>2</sup>*-гибридном состоянии могут находиться и другие атомы, в частности, атом углерода. При этом его *s*-электрон и два *p*-электрона формируют три гибридные орбитали, а оставшийся *p*-электрон участвует в образовании  $\pi$ -связи (рис. 30).

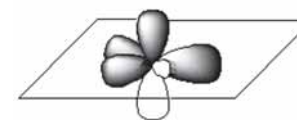


Рис. 30. *sp<sup>2</sup>*-Гибридное состояние атома углерода

С участием двух таких атомов формируются молекулы алкенов, имеющие двойную связь, в частности, молекула этилена (рис. 31).

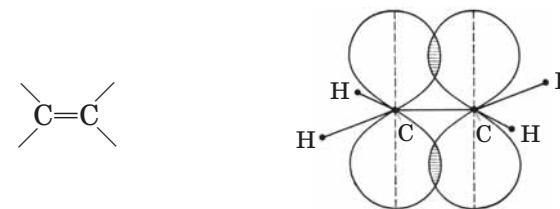


Рис. 31. Формирование молекулы этилена

Известен ещё один тип гибридизации — в которой участвуют *лишь две орбитали*: одна *s*- и одна *p*-орбиталь. В таком гибридном состоянии может находиться, в частности, атом углерода. В этом случае он будет образовать

вать две  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи. Это гибридное состояние реализуется в молекуле этина (ацетилена):



Молекула ацетилена является линейной с валентным углом между связями  $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ , равным  $180^\circ$ .

Таким образом, концепция гибридизации позволяет объяснить пространственное строение многих химических соединений — как неорганических, так и органических. Важность знания структуры химического вещества определяется взаимосвязью строения и свойств. Поэтому изучение строения химических соединений позволяет объяснить и даже предсказывать их свойства.

**Лабораторный опыт.** Изготовление шаростержневых моделей молекул.

Используя набор атомов для составления молекул, составьте модели молекул метана, этана, пропана, аммиака, воды, хлороводорода, серной кислоты. Как эти модели отражают пространственное строение молекул? Как с помощью этих моделей показаны кратные связи в молекулах? В чём достоинства и недостатки данных моделей?

### Вопросы и задания

1. Почему молекула метана не является плоской? Какую форму имеют молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ?
2. Что такое гибридизация атомных орбиталей? Какие типы гибридизации вы знаете?
3. Сколько неподелённых электронных пар и неспаренных электронов на внешних электронных слоях атомов кислорода и фтора в основном состоянии?
4. Изобразите пространственное строение следующих молекул:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей атомов S, P, B и C соответственно.
5. Почему пространственное строение трёхатомных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  совершенно разное: первая имеет угловое строение, тогда как вторая линейна? Какие типы гибридизации орбиталей центрального атома в составе данных молекул?

## § 10. Почему одни вещества прочные, а другие — нет, одни легкоплавкие, а другие — нет. Почему вещества имеют запах

Одна из важных характеристик вещества — его агрегатное состояние.

Перечислим основные отличительные признаки веществ в разных агрегатных состояниях.

*Твёрдое состояние* вещества характеризуется фиксированными положениями структурных элементов в кристалле. При переходе в *жидкое состояние* структурные элементы приобретают возможность двигаться друг относительно друга. В результате испарения жидкости образуется *газообразное вещество*, в котором структурные элементы практически не взаимодействуют между собой. Понятно, что такое важнейшее свойство твёрдого вещества, как прочность, будет зависеть от силы взаимодействия между структурными элементами.

Мы будем рассматривать переходы между агрегатными состояниями только для веществ с молекулярным строением, так как лишь в этом случае структурные элементы вещества, а ими являются молекулы, будут одинаковыми во всех агрегатных состояниях. При переходе в газообразное состояние преодолеваются силы межмолекулярного взаимодействия, поэтому оценить энергию межмолекулярного взаимодействия можно по температуре кипения вещества, так как чем труднее преодолеть межмолекулярное взаимодействие, тем выше  $t_{\text{кип}}$ .

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электростатическую природу. Отсюда следует, что наиболее слабым будет взаимодействие между молекулами, на атомах которых отсутствуют частичные электрические заряды, то есть между неполярными молекулами. Особенно слабым взаимодействием будет в случае самых лёгких, компактных молекул — одно- и двухатомных. В связи с

этим простые вещества, образованные такими молекулами, обладают очень низкими температурами кипения. Примеры: температуры кипения водорода ( $H_2$ ), кислорода ( $O_2$ ) и аргона (Ar) равны соответственно  $-253$ ,  $-183$  и  $-186$  °С. Для больших молекул межмолекулярное взаимодействие будет сильнее, например, сера, образованная из восьмиатомных молекул  $S_8$ , имеет температуру кипения  $+444$  °С.

Взаимодействие между полярными молекулами сильнее, чем между неполярными. Объясняется это тем, что многие молекулы, образованные за счёт ковалентных полярных связей, можно рассматривать как диполи, то есть считать, что на одной части молекул имеется некоторый заряд, тогда как на другой — такой же заряд с противоположным знаком. В целом молекула электронейтральна. Части молекул, несущие противоположные заряды, будут притягиваться друг к другу:



Это приводит к тому, что при приблизительно одинаковых размерах молекул температуры кипения веществ, состоящих из полярных молекул, выше, чем веществ, состоящих из неполярных молекул.

### Вопросы и задания

1. Что такое межмолекулярное взаимодействие? Почему по величине температуры кипения вещества можно судить об энергии межмолекулярного взаимодействия?
2. Из приведённого перечня выберите вещества, молекулы которых полярны:  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $BF_3$ ,  $NH_3$ .
3. Два вещества молекулярного строения — фторид бора  $BF_3$  и хлорметан  $CH_3Cl$  имеют существенно разные температуры кипения:  $-100$  и  $-24$  °С соответственно. Почему температура кипения хлорметана значительно выше, хотя молярная масса фторида бора больше?

## § 11. Почему благодаря воде на Земле есть жизнь. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь

Представления о межмолекулярном взаимодействии хорошо объясняют физические свойства многих веществ. В то же время при рассмотрении температур кипения ряда летучих водородных соединений элементов VA—VIIA групп обращают на себя внимание аномально высокие  $t_{кип}$  водородных соединений элементов 2-го периода — аммиака, воды и фтороводорода (рис. 32). Это объясняется наличием особого вида взаимодействия между молекулами  $HF$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$ . Такое взаимодействие называется водородной связью.

**Водородная связь** — межмолекулярное взаимодействие между атомом водорода полярной группы одной молекулы и электроотрицательным атомом (F, O, N) другой молекулы.

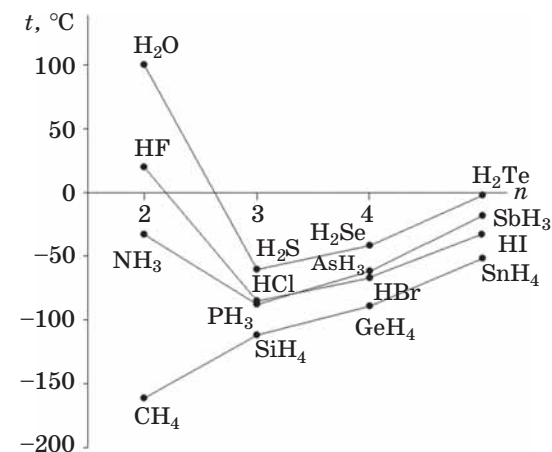


Рис. 32. Температуры кипения летучих водородных соединений



Рассмотрим, как образуется водородная связь. Атомы водорода в молекулах HF, H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> участвуют в образовании сильнополярных связей, так как фтор, кислород и азот — элементы с самыми высокими значениями электроотрицательности. При этом валентный электрон водорода будет в значительной степени оттянут к электроотрицательному атому — партнёру по образованию связи в этой же молекуле. Таким образом, атом водорода практически лишается своего электронного облака. Обладая малыми размерами и, в отличие от других атомов, не имея внутренних электронных слоёв, которые будут отталкиваться от электронных оболочек атомов, несущих отрицательный заряд, такой атом водорода способен проникать в электронные оболочки атомов других молекул. Такими атомами, как правило, являются атомы фтора, кислорода и азота, несущие значительный отрицательный заряд.

В результате возникают два вида взаимодействия:

1) электростатическое взаимодействие атома водорода, несущего значительный положительный заряд с противоположным зарядом на атоме фтора, кислорода или азота другой молекулы;

2) взаимодействие по донорно-акцепторному механизму за счёт частично свободной орбитали атома водорода и неподелённой электронной пары атома фтора, кислорода, азота другой молекулы. Напомним, что у атома азота на внешнем электронном слое имеется одна неподелённая электронная пара, у атома кислорода — две, у атома фтора их три.

Водородную связь принято обозначать пунктирной линией (рис. 33):

Из приведённого рисунка видно, что одна молекула воды образует четыре водородные связи, эта структура реализуется в твёрдом состоянии, то есть для льда. При этом каждый атом кислорода находится в *sp*<sup>3</sup>-гибридном состоянии, то есть в центре тетраэдра. В целом кристал-

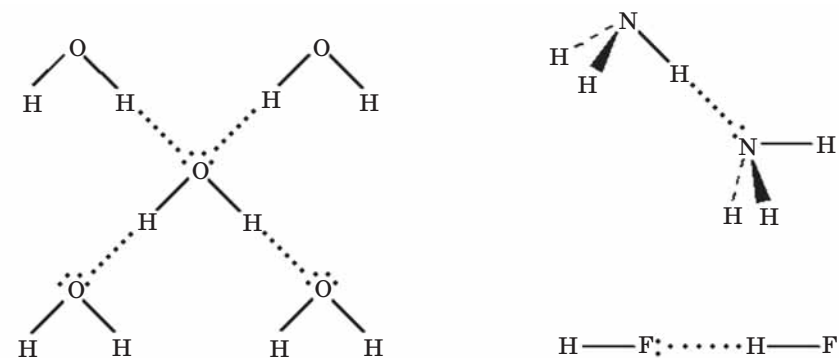


Рис. 33. Водородные связи между молекулами воды, аммиака и фтороводорода

лическая структура льда похожа на кристаллическую структуру алмаза, с той лишь разницей, что вместо прочных ковалентных связей (благодаря чему алмаз — самое твёрдое вещество) в структуре льда часть связей — водородные. Поэтому и прочность льда далека от прочности алмаза, а ведь так похожи...

Интересно, что в упорядоченной кристаллической структуре льда имеются достаточно большие пустоты, размеры которых несколько превышают объём молекулы воды.

В жидкой воде большинство водородных связей сохраняется, однако имеются некоторые нарушения упорядоченной структуры льда, в результате чего молекулы воды заполняют часть пустот и упаковка становится более плотной. Это обуславливает важнейшее уникальное свойство воды — плотность льда меньше плотности жидкой воды. У остальных веществ всё наоборот — при охлаждении жидкости молекулы «укладываются» в твёрдый кристалл, структура становится более плотной, в результате плотность вещества при замерзании увеличивается, поэтому при замерзании всех жидкостей, кроме воды, замёрзшее вещество опускается на дно сосуда, в котором находится

жидкость. При замерзании воды образуется упорядоченная структура льда, в которой имеются достаточно большие пустоты, поэтому плотность льда оказывается меньшей, чем плотность жидкой воды. Лёд всплывает. Если бы всё было, как и у других жидкостей, то лёд был бы тяжелее воды и опускался на дно. Для нашей планеты это стало бы катастрофой, так как в течение долгой зимы большинство водоёмов промерзло бы до дна и жизнь в них была бы невозможна. Так что «Да здравствуют водородные связи!».

Энергии водородных связей составляют величины примерно 10—100 кДж/моль, что практически на порядок меньше энергий химических связей. Тем не менее энергии водородных связей значительно больше, чем энергии других видов межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим образование водородных связей существенным образом влияет на многие физические и химические свойства вещества. Так, температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения углеводов.

**Пример.** Температуры кипения этана и метанола.

Величины относительных молекулярных масс этана и метанола близки, тем не менее температуры кипения этана и метанола отличаются более чем на сто пятьдесят градусов и составляют  $-89$  и  $+64$  °С соответственно. Это объясняется образованием водородных связей между молекулами спирта.

С участием водородных связей образованы пространственные структуры белков. Посредством водородных связей формируется двойная спираль цепи ДНК.

Хотя водородная связь занимает важное место в химии, её не принято считать отдельным типом химической связи. Это особый вид сильного *межмолекулярного взаимодействия*, в котором всегда участвуют атом водорода полярной группы одной молекулы и электроотрицатель-

ный атом (F, O, N) другой молекулы. Внутримолекулярная водородная связь в макромолекулах белков и ДНК не является исключением, поскольку связывает между собой практически изолированные фрагменты макромолекул.

### Вопросы и задания

1. Что такое водородная связь? В каких веществах она имеется? Как наличие водородной связи влияет на температуру кипения вещества?

2. Почему температура кипения метана ( $-161$  °С) намного ниже, чем аммиака ( $-33$  °С) и воды ( $100$  °С)?

3. Из перечня веществ выберите те, между молекулами которых имеется водородная связь: а) этанол; б) иодоводород; в) водород; г) муравьиная кислота; д) формальдегид. Для веществ, в которых имеется водородная связь, изобразите схему её образования.

4. Этиловый спирт (этанол,  $C_2H_5OH$ ) неограниченно смешивается с водой, то есть можно приготовить смеси этих двух веществ любого состава. Используемый в промышленности этиловый спирт содержит 96 % основного вещества и 4 % воды. Плотность такого спирта равна  $0,79$  г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте, какие объёмы технического спирта и воды необходимо взять для приготовления 200 л раствора с массовой долей этанола, равной 40 %. Плотность такого раствора равна  $0,94$  г/см<sup>3</sup>. Чем можно объяснить хорошую растворимость этанола в воде?

### Практическая работа. Моделирование на компьютере молекул веществ.

Для выполнения работы можно использовать небольшую популярную программу ACDLabs, которая позволяет рисовать химические формулы неорганических и органических веществ молекулярного строения. Имеется большая библиотека готовых формул. Программа позволяет переносить набранную формулу в 3D-приложение, оптимизировать углы между связями, представлять молекулу в виде скелетной, шаростержневой, проекции Стюарта—Бриглеба и др. Работа с этой программой, помимо обучающей функции, развивает пространственное воображение и очень увлекательна.

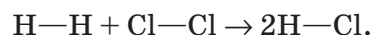
## МИР ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### § 12. Химическая реакция может быть «печкой» или «холодильником».

Тепловой эффект химической реакции.

Важнейшие экзотермические и эндотермические реакции

В результате химической реакции происходит разрушение связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей в молекулах продуктов. Рассмотрим химическую реакцию:



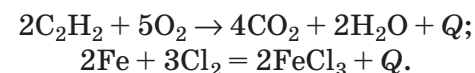
Видно, что в результате взаимодействия одного моля водорода с одним молем хлора происходит разрыв 1 моль связей H—H и 1 моль связей Cl—Cl и образуется 2 моль связей H—Cl. Ранее мы говорили, что при образовании химических связей всегда выделяется энергия. При разрыве связей энергия, наоборот, затрачивается. То есть для разрушения химических связей в молекулах исходных веществ энергия затрачивается, обозначим её  $E_1$ . При образовании связей в молекулах продуктов реакции энергия, наоборот, выделяется, обозначим её  $E_2$ . Если затраты энергии на разрыв связей в исходных веществах будут с лихвой компенсированы энергией, выделяющейся при образовании связей в молекулах продуктов, то есть  $E_2 > E_1$ , то в результате реакции будет выделяться энергия и реакция будет сопровождаться выделением теплоты. Если, наоборот, затраты не будут компенсироваться ( $E_1 > E_2$ ), то энергия будет поглощаться из окружающей среды и реакция будет протекать с поглощением теплоты. Следовательно, в зависимости от соотношения  $E_1$  и  $E_2$  реакции могут быть *экзотермическими* и *эндотермическими*.

Вычислим тепловой эффект реакции между водородом и хлором. Пользуясь справочниками, можно найти, что энергии связей H—H, Cl—Cl и H—Cl равны 436, 242 и 432 кДж/моль соответственно. Тогда тепловой эффект реакции равен:

$$Q = 2E_{\text{связи}}(\text{H—Cl}) - E_{\text{связи}}(\text{H—H}) - E_{\text{связи}}(\text{Cl—Cl}) = \\ = 2 \cdot 432 - 436 - 242 = 186 \text{ кДж}.$$

То есть рассмотренная реакция сопровождается выделением теплоты. Заметим, что 186 кДж теплоты будет выделяться при образовании 2 моль H—Cl из простых веществ (количество, совпадающее с коэффициентом в уравнении реакции).

Экзотермические реакции сопровождаются *выделением теплоты*. Большинство известных вам химических реакций являются экзотермическими:



Эндотермические реакции сопровождаются *поглощением теплоты*. Эндотермической является реакция азота с кислородом:



В этой реакции происходит разрыв очень прочной тройной связи в молекуле  $\text{N}_2$ , что требует больших затрат энергии. Многие реакции разложения также являются эндотермическими:



### Вопросы и задания

1. Дайте определение химической реакции.
2. Приведите примеры природных процессов, сопровождающихся химическими реакциями, а также химических реакций, с которыми вы встречаетесь в повседневной жизни. Напишите их уравнения.
3. В каких случаях из перечисленных протекают химические реакции:

- а) горение природного газа;
- б) таяние льда;
- в) получение газированной воды;
- г) получение этилового спирта брожением глюкозы;
- д) возгонка иода;
- е) выплавка чугуна?

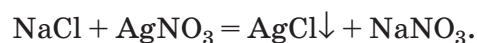
Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Что такое тепловой эффект химической реакции?

5. Приведите примеры экзотермических и эндотермических реакций. Каких из них больше?

### § 13. Что общего между мгновенно протекающим взрывом и ростом сталактита, который может длиться десятилетиями. Быстрые и медленные химические реакции. Влияние концентрации реагирующих компонентов на скорость химической реакции

Каждая химическая реакция протекает за определённое время. Для ряда реакций этот период времени чрезвычайно мал (взрыв смеси водорода и кислорода). Быстро протекают реакции между растворами электролитов. Например, выпадение осадка хлорида серебра в результате смешивания растворов хлорида натрия и нитрата серебра происходит практически мгновенно:



В то же время существует ряд реакций, требующих значительного времени (минут, часов и даже лет) для того, чтобы произошло заметное превращение исходных веществ в продукты. П р и м е р ы: окисление металлов на воздухе, выветривание горных пород и т.д. Реакции с участием органических соединений также не слишком быстрые и идут, как правило, в течение нескольких часов.

Для количественного описания протекания химических реакций во времени существует понятие *скорости химической реакции*. Оно отличается от понятия скорости в

механике. В механике скорость определяется как путь, пройденный телом за единицу времени. При протекании химической реакции с течением времени изменяются количества реагирующих веществ, причём количества исходных веществ будут уменьшаться, а количества продуктов реакции — возрастать. Очевидно, скорость химической реакции характеризует увеличение количеств продуктов либо уменьшение количеств исходных веществ за единицу времени.

Скорость химических реакций изучает *химическая кинетика* — один из разделов физической химии. Рассмотрение скоростей гомогенных и гетерогенных реакций несколько различается. Сначала дадим определение скорости гомогенных реакций.

Напомним, что *гомогенные* реакции протекают одинаково во всём объёме системы. Поэтому скорость таких реакций определяется как количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции за единицу времени в единице объёма системы. Число моль вещества в единице объёма реакционной смеси называется *молярной концентрацией* вещества. Молярная концентрация обозначается латинской буквой *c* и имеет размерность единицы измерения *моль/дм<sup>3</sup>* (часто используют *моль/л*):

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

где *n* — количество вещества реагирующего компонента, *моль*;

*V* — объём реакционной смеси, *дм<sup>3</sup>*.

Молярную концентрацию растворённого вещества в растворе часто называют молярностью раствора. Молярность обозначают буквой *M*, например, в *1M* соляной кислоте концентрация HCl составляет 1 моль/дм<sup>3</sup>.

С учётом вышеизложенного запишем выражение для скорости гомогенной химической реакции:



$$v_{\text{гомог}} = -\frac{\frac{n_1}{V} - \frac{n_0}{V}}{t_1 - t_0} = -\frac{n_1 - n_0}{V(t_1 - t_0)} = -\frac{\Delta n}{V\Delta t} = -\frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где  $t_0$  — момент времени,  $c$ , когда число моль вещества равно  $n_0$ ;

$t_1$  — момент времени,  $c$ , когда число моль вещества равно  $n_1$ ;

$\Delta t$  — время протекания реакции,  $c$ ;

$\Delta n$  — количество вещества, *моль*, вступившего в реакцию за время  $\Delta t$ ;

$\Delta c$  — изменение молярной концентрации вещества, *моль/дм<sup>3</sup>* за время  $\Delta t$ ;

$V$  — объём, *дм<sup>3</sup>* реакционной смеси.

Как следует из определения скорости гомогенной реакции, её единица измерения *моль/дм<sup>3</sup>·с* или *моль·дм<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>*.

Скорость химической реакции *всегда положительна*, поэтому применительно к исходному веществу в правой части уравнения ставится знак «минус». Для скорости образования продуктов реакции в правой части уравнения — всегда «плюс».

Рассмотренное выражение позволяет найти среднюю скорость гомогенной реакции за время  $\Delta t$  и справедливо только в том случае, когда при протекании реакции объём системы не изменяется. Скорость реакции в данный момент времени  $t$  (мгновенная скорость) определяется как производная молярной концентрации по времени (с соответствующим знаком):

$$v = \frac{dc}{dt}.$$

Рассмотрение мгновенной скорости химической реакции проводится при изучении химии в высших учебных заведениях, а также в задачах химических олимпиад.

Для *гетерогенных* реакций скорость определяется примерно так же, как и для гомогенных (количество вещества,

вступившего в реакцию за единицу времени). В этом случае необходимо учитывать, что химическая реакция протекает не во всем объёме системы, а лишь вблизи границы раздела фаз. Скорость всего процесса при этом не всегда определяется скоростью самой химической реакции. Например, самой медленной (лимитирующей) стадией гетерогенного процесса может быть перенос реагирующих веществ к границе раздела фаз. Тогда ускорить процесс можно путём простого перемешивания. Очевидно, что скорость гетерогенного процесса будет зависеть от большего числа факторов, чем в случае гомогенного процесса. Это, в первую очередь, величина поверхности раздела фаз — чем она больше, тем быстрее реагируют вещества (сравните скорости горения древесных стружек и массивного куска дерева). Ускорить взаимодействие веществ можно также перемешиванием, так как при этом быстрее осуществляется перенос вещества к границе раздела фаз.

В ходе химической реакции скорость её не остаётся постоянной величиной. По мере расходования исходного вещества снижение его концентрации в системе будет замедляться. То же будет происходить и с изменением концентрации продукта реакции — по мере расходования исходного вещества возрастание концентрации продукта будет происходить всё медленнее (рис. 34).

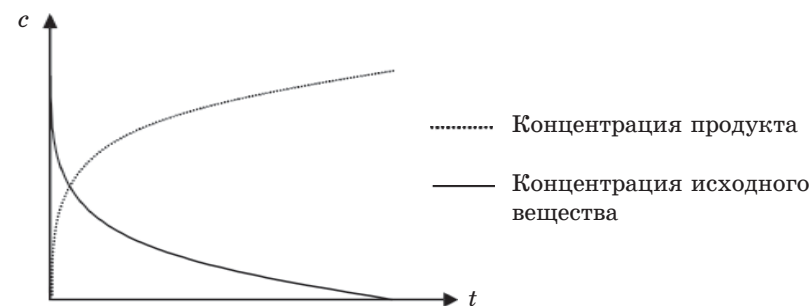


Рис. 34. Изменение концентраций исходного вещества и продукта в ходе реакции

Из хода кривых на графике видно, что вначале скорость реакции (изменение концентрации за единицу времени) будет максимальна. Далее кривые переходят в горизонтальные прямые, то есть после завершения реакции концентрации компонентов принимают некоторые постоянные значения.

Используя формулу  $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ , можно рассчитать *среднюю* скорость реакции за промежуток времени  $\Delta t$ .

### Пример.

Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения вещества  $A$ , протекающей по уравнению  $A = B + C$ , если известно, что за 5 секунд начальная концентрация  $A$ , равная  $0,060$  моль/дм<sup>3</sup>, уменьшилась в три раза.

Расчёт производим по формуле

$$v = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}.$$

Здесь  $A$  — исходное вещество, его концентрация уменьшается, поэтому в формуле знак «минус»:

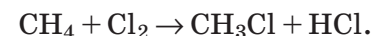
$$v = -\frac{0,020 - 0,060}{5} = \frac{0,040}{5} = 0,008 \text{ моль / (дм}^3 \cdot \text{с)}.$$

Таким образом, мы знаем, что скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующего вещества за единицу времени. На практике скорость реакции можно установить путём измерения концентраций реагирующих веществ в различные моменты времени. Кроме того, скорость реакции зависит от концентраций реагирующих компонентов.

Для установления взаимосвязи между скоростью и концентрациями реагирующих компонентов попытаемся выяснить, как протекают химические реакции.

Количественное соотношение между исходными веществами и продуктами реакции выражается уравнением химической реакции. Возникает вопрос: отражает ли это уравнение реальный ход процесса и природу частиц, участвующих в нём?

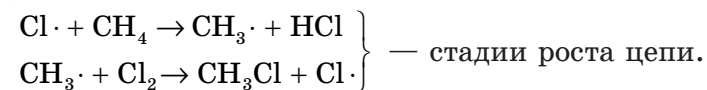
В качестве примера рассмотрим хорошо известную вам реакцию взаимодействия метана с хлором, в результате которой образуется хлорметан. Уравнение реакции:



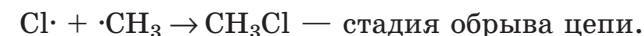
Эта реакция включает ряд элементарных стадий. Сначала под действием света молекула хлора распадается на два атома хлора, каждый из которых имеет неспаренный электрон:



Частицы, имеющие неспаренный электрон, называются *радикалами*. Далее радикал  $\text{Cl}\cdot$  взаимодействует с молекулой метана, образуется молекула хлороводорода и радикал метил  $\text{CH}_3\cdot$ , который, в свою очередь, взаимодействуя со следующей молекулой хлора, образует хлорметан и новый радикал хлор (и так далее). Эта цепочка превращений может повторяться сотни раз, поэтому подобные реакции называют *цепными*:



Цепь может оборваться в результате взаимодействия (рекомбинации) двух радикалов:



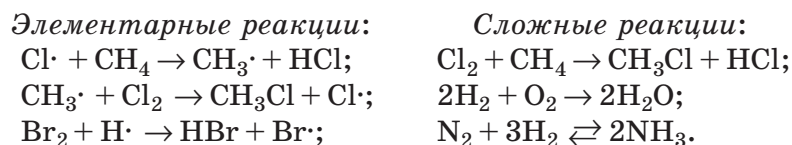
Таким образом, за суммарным уравнением реакции скрывается ряд элементарных процессов, которые могут одновременно протекать в реакционной смеси с различными скоростями.

Химические реакции, которые не могут быть представлены более простыми химическими превращениями, называются *элементарными реакциями*. Часто вместо термина «элементарная реакция» используются термины «простая реакция», «элементарная стадия» или «элементарный акт».

Химические реакции, включающие несколько элементарных стадий, называются *сложными реакциями*.

В сложной реакции образования хлорметана из метана и хлора выделяют элементарные стадии инициирования, роста и обрыва цепи.

Приведём примеры элементарных и сложных реакций.



Очевидно, что изучение скоростей сложных реакций, включающих большое число элементарных стадий, представляется весьма трудной задачей, которая выходит далеко за рамки школьного курса. В связи с этим мы ограничимся рассмотрением влияния концентраций веществ только на скорость элементарных реакций.

Если в элементарной реакции принимают участие несколько частиц, для её протекания необходимо в первую очередь столкновение между ними. Число столкновений между частицами в единице объёма за единицу времени пропорционально их количествам в единице объёма, то есть молярным концентрациям реагирующих веществ.

Пусть вещества **A** и **B** взаимодействуют между собой с образованием продукта **C**. Уравнение реакции:



Реакция протекает в результате столкновения частиц **A** и **B**. Число столкновений будет прямо пропорциональ-

но как концентрации **A**, так и концентрации **B**, то есть произведению этих величин. С увеличением числа столкновений будет расти скорость реакции. Если ввести коэффициент пропорциональности *k*, который называется *константой скорости реакции*, получим выражение для зависимости скорости элементарной химической реакции от концентраций реагирующих веществ:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B, \quad (13.1)$$

где *v* — скорость реакции, моль/(дм<sup>3</sup>·с);

*c<sub>A</sub>* и *c<sub>B</sub>* — концентрации веществ **A** и **B**, моль/дм<sup>3</sup>;

*k* — константа скорости данной реакции.

Уравнение (13.1), выражающее зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением*.

Поясним, что такое *константа скорости* реакции. Как уже говорилось, это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении. Чтобы раскрыть физический смысл константы скорости, примем концентрации равными 1 моль/дм<sup>3</sup>, при этом  $v = k$ . Отсюда физический смысл константы скорости: она равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Теперь решим вопрос о единице измерения константы скорости химической реакции. Из определения скорости следует, что её единица измерения — моль/(дм<sup>3</sup>·с). Размерность концентрации — моль/дм<sup>3</sup>. Тогда для рассматриваемой реакции единицей измерения константы скорости будет

$$\frac{\text{моль/дм}^3 \cdot \text{с}}{(\text{моль/дм}^3) \cdot (\text{моль/дм}^3)} = \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

Уравнение (13.1) представляет собой выражение для скорости реакции, протекающей в результате столкновения двух частиц. В общем случае уравнение элементарной реакции с участием двух веществ будет иметь вид:



где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — коэффициенты в уравнении реакции (стехиометрические коэффициенты).

В этом случае концентрация вещества  $A$  будет фигурировать в кинетическом уравнении  $a$  раз, вещества  $B$  —  $b$  раз. Кинетическое уравнение примет вид:

$$v = kc_A^a c_B^b. \quad (13.2)$$

Уравнение (13.2) представляет собой математическое выражение одного из основных законов химической кинетики — *закона действующих масс*. Этот закон был открыт в 1864—1867 гг. норвежскими учёными К. Гульдбергом и П. Вааге.

Закон действующих масс может быть сформулирован следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций, возведённых в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении называется *порядком реакции*, а число частиц, участвующих в элементарном акте, — её *молекулярностью*. Для элементарной реакции порядок и молекулярность совпадают по величине.

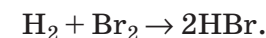
Большинство реакций являются моно- и бимолекулярными, так как вероятность столкновения трёх частиц чрезвычайно мала, а ещё большего числа — практически равна нулю. Как же быть с реакциями, уравнения которых включают двузначные коэффициенты, как, например, многие окислительно-восстановительные реакции? Такого рода реакции являются сложными, то есть протекают через ряд элементарных стадий, в каждой из которых участвует одна либо две частицы. Скорость каждой элементарной реакции может быть описана уравнением закона действующих масс (13.2).

Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих компонентов по-

зволяет судить о том, является ли данная реакция простой или сложной, а также даёт возможность делать предположения о её механизме.

**Пример.** Кинетическое уравнение для реакции между водородом и бромом.

При нагревании водород взаимодействует с бромом с образованием бромоводорода. Уравнение реакции:



Экспериментально было найдено, что зависимость скорости образования  $HBr$  от концентраций брома и водорода имеет вид:

$$v_{\text{эксп}} = \frac{kc_{Br_2}^{\frac{3}{2}} c_{H_2}}{c_{Br_2} + k'c_{HBr}}, \quad (13.3)$$

где  $k$  и  $k'$  — эмпирические (т. е. экспериментально определённые) константы.

Сложный характер зависимости скорости образования бромоводорода от концентраций водорода и брома свидетельствует о том, что данная реакция протекает через ряд элементарных стадий. Порядок таких реакций может быть даже дробным.

Как видно, наука о скоростях и механизмах химических реакций — химическая кинетика — весьма сложна, и в рамках школьного курса возможно знакомство только с самыми общими её положениями.

### Вопросы и задания

1. Дайте определение скорости химической реакции.
2. Как можно увеличить скорость превращения исходных веществ в продукты для гетерогенных процессов?
3. Рассчитайте среднюю скорость образования вещества  $C$  в химической реакции, протекающей по уравнению  $A + B = C$ , если через 5 секунд после начала реакции концентрация  $C$  составляет  $0,4$  моль/дм<sup>3</sup>.



4. Что такое элементарные и сложные реакции? Приведите примеры элементарных и сложных реакций.

5. В результате реакции метана с хлором в небольших количествах образуется этан. Объясните причину этого явления.

6. Почему скорость химической реакции зависит от концентраций реагирующих веществ? На основании каких соображений выведен закон действующих масс? Сформулируйте закон действующих масс.

7. Что такое кинетическое уравнение?

8. Напишите кинетическое уравнение для элементарной реакции  $2A + B = C$ . Что такое константа скорости реакции? Каков её физический смысл? Определите размерность константы скорости для данной реакции.

9. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества **B** для элементарной реакции, протекающей по уравнению  $2A + B = A_2B$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества **A** в четыре раза, скорость образования продукта не изменилась?\*

10. Что такое порядок реакции и её молекулярность? В чём сходство и различие этих понятий? Всегда ли они совпадают для элементарной реакции; для сложной реакции? Могут ли порядок реакции и её молекулярность быть дробными величинами?

11. Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании эмпирического кинетического уравнения?

## § 14. «Химические качели» — химическое равновесие. Смещение химического равновесия при действии различных факторов. Принцип Ле Шателье

По признаку обратимости химические реакции бывают *необратимыми* и *обратимыми*.

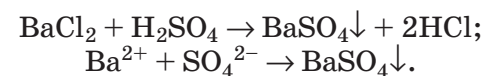
**Необратимая химическая реакция** — реакция, которая идёт только в одном направлении и завершается полным превращением исходных веществ в продукты реакции.

Необратимыми являются реакции, протекающие с выделением большого количества теплоты. Это процессы окисления простых и сложных веществ (горение водоро-

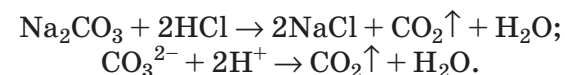
да, углеводородов, угля, серы, фосфора; окисление металлов и т. д.).

Многие реакции ионного обмена, протекающие в водных растворах, также являются практически необратимыми. Напомним условия необратимого протекания реакций ионного обмена.

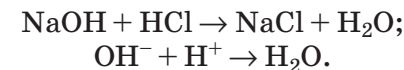
1. Образование осадка:



2. Выделение газообразного продукта:



3. Образование малодиссоциирующего вещества (слабого электролита):

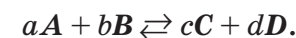


В то же время существуют химические реакции, которые не завершаются полным превращением исходных веществ в продукты. В ходе этих реакций одновременно с образованием продуктов идёт их разложение до исходных веществ. Такие реакции называются обратимыми.

**Обратимая химическая реакция** — это реакция, которая при одних и тех же условиях протекает как в прямом, так и в обратном направлениях.

Примеры обратимых реакций: синтез аммиака из азота и водорода; окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  кислородом; реакция этерификации и многие другие.

Рассмотрим в общем случае обратимую одностадийную реакцию между веществами **A** и **B**, в результате которой образуются вещества **C** и **D** ( $a, b, c, d$  — стехиометрические коэффициенты):



Обратимая химическая реакция характеризуется двумя значениями скоростей — скорости прямой и скорости обратной реакций.

Закон действующих масс для прямой реакции:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A^a c_B^b, \quad (14.1)$$

где  $k_{\text{пр}}$  — константа скорости прямой реакции;

$c_A$  и  $c_B$  — концентрации исходных веществ, моль/дм<sup>3</sup>.

Для обратной реакции зависимость скорости от концентраций имеет вид:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_C^c c_D^d, \quad (14.2)$$

где  $k_{\text{обр}}$  — константа скорости обратной реакции;

$c_C$  и  $c_D$  — концентрации веществ  $C$  и  $D$ , моль/дм<sup>3</sup>.

По мере протекания обратимой химической реакции скорость прямой реакции уменьшается (расходятся исходные вещества), а обратной растёт (в системе накапливаются продукты реакции). В определённый момент времени значения скоростей прямой и обратной реакций становятся равными (рис. 35).

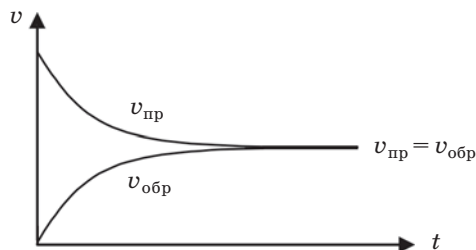


Рис. 35. Изменение скоростей прямой и обратной реакции во времени

В системе устанавливается химическое равновесие.

**Химическое равновесие** — состояние системы, в котором скорости прямой и обратной химических реакций равны между собой.

Концентрации веществ в состоянии равновесия называются *равновесными концентрациями*, их принято обозначать соответствующей химической формулой, взятой в квадратные скобки. Поскольку в состоянии равновесия  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ , запишем уравнение для правых частей уравнений (14.1) и (14.2):

$$k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b = k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d.$$

Перенесём постоянные (константы скорости) в одну часть уравнения, переменные (концентрации) в другую:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Отношение констант также является константой, обозначим её  $K$ :

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

Полученная константа называется *константой равновесия* обратимой химической реакции.

Запишем выражение для константы равновесия через концентрации реагирующих веществ.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (14.3)$$

Из выражения (14.3) следует, что для обратимой химической реакции в состоянии равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная. Эта постоянная величина — константа равновесия данной реакции.

Уравнение (14.3) справедливо как для элементарных, так и для сложных реакций, так как в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций будут одинаковыми для каждой элементарной стадии.

Константа равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

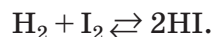
Из выражения для константы равновесия следует, что она может принимать только положительные значения, поскольку является соотношением концентраций.

Если значение константы равновесия больше единицы, в равновесной системе преобладают продукты реакции. Это происходит потому, что константа скорости прямой реакции в данном случае больше, чем обратной ( $k_{пр} > k_{обр}$ ), в итоге равновесие устанавливается в тот момент, когда прямая реакция прошла в большей степени, чем обратная. При этом произведение концентраций продуктов реакции окажется больше, чем произведение концентраций исходных веществ, то есть в равновесной системе будут преобладать продукты *C* и *D*. В таких случаях принято говорить, что *при  $K > 1$  равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции (вправо)*.

Если значение константы равновесия меньше единицы, в равновесной системе преобладают исходные вещества. Это происходит потому, что константа скорости обратной реакции больше, чем прямой, и исходные вещества, едва успев прореагировать, опять возвращаются в исходное состояние. То есть *при  $K < 1$  равновесие смещено в сторону образования исходных веществ (влево)*.

Если константа равновесия равна единице, это значит, что в равновесной системе исходные вещества и продукты реакции присутствуют примерно в одинаковых количествах.

**Пример.** Обратимая реакция образования иодоводорода из иода и водорода:



Известно, что при длительном нагревании эквимольной смеси иода и водорода в закрытом сосуде при 356 °С иодоводород образуется с выходом 80 %. Если же в тех же условиях нагревать иодоводород, то в образовавшейся

смеси будет присутствовать по 10 % (мольных либо объёмных) иода и водорода.

Рассчитаем значения констант равновесия для процессов образования и разложения иодоводорода.

*Образование иодоводорода.* Пусть начальные количества иода и водорода равны по 1 моль, а объём реакционной смеси — 1 дм<sup>3</sup>, тогда исходные концентрации составят 1 моль/дм<sup>3</sup>. Поскольку образовалось 1,6 моль иодоводорода (выход 80 %, а при 100%-ном выходе его должно быть 2 моль), израсходовалось по 0,8 моль иода и водорода, осталось — по 0,2 моль. Отсюда, равновесные концентрации компонентов:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 0,2 \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{I}_2] &= 0,2 \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{HI}] &= 1,6 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Рассчитаем значение константы равновесия процесса образования иодоводорода:

$$K_{\text{обр HI}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1,6^2}{0,2 \cdot 0,2} = 64.$$

*Разложение иодоводорода.* Пусть начальное количество HI равно 1 моль, а объём системы — 1 дм<sup>3</sup>. Тогда исходная концентрация HI составляет 1 моль/дм<sup>3</sup>. Поскольку в равновесной системе содержится по 10 % иода и водорода, их концентрации равны по 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, тогда равновесная концентрация иодоводорода составит 0,8 моль/дм<sup>3</sup>. Для процесса разложения иодоводорода константа равновесия равна:

$$K_{\text{разл HI}} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,8^2} = 0,0156.$$

Обратите внимание на то, что в уравнение для расчёта константы равновесия следует подставлять равновесные, а не исходные концентрации веществ!

Этот пример показывает, что константы равновесия применительно к прямому и обратному процессам являются обратными величинами ( $1/64 = 0,0156$ ).

Кроме того, значение константы равновесия для процесса образования HI больше единицы, и мы видим, что в равновесной системе преобладает иодоводород.

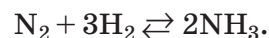
Химическое равновесие является *динамическим*, поскольку, несмотря на то что состав реакционной смеси после достижения химического равновесия во времени не изменяется, в системе продолжают протекать прямая и обратная реакции. Положение химического равновесия определяется как природой реагирующих компонентов, так и условиями протекания данной обратимой реакции. Это значит, что для некоторых реакций равновесие устанавливается при малых степенях превращения исходных веществ в продукты, а для других — наоборот, когда исходные вещества прореагировали почти полностью.

Таким образом, в состоянии равновесия в реакционной смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции. Приведём пример расчёта состава равновесной смеси.

**Пример.** Обратимая реакция взаимодействия азота и водорода.

*В состоянии равновесия реакции образования аммиака из азота и водорода концентрации участвующих в ней веществ составили:  $[N_2] = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[H_2] = 4,00$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[NH_3] = 0,08$  моль/дм<sup>3</sup>. Объём системы в ходе реакции не изменяется. Определите исходные концентрации азота и водорода.*

Уравнение реакции образования аммиака:



Пусть объём смеси равен 1 дм<sup>3</sup>. Согласно уравнению реакции на образование 0,08 моль аммиака расходуется

0,04 моль азота и 0,012 моль водорода. Отсюда начальные концентрации реагирующих веществ равны:

$$c_0(N_2) = 0,02 + 0,04 = 0,06 \text{ моль/дм}^3;$$
$$c_0(H_2) = 4,00 + 0,12 = 4,12 \text{ моль/дм}^3.$$

**Принцип Ле Шателье.** Состояние химического равновесия при данной температуре характеризуется определённым соотношением концентраций компонентов. Давайте представим, что произойдёт, если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, которое приведёт к изменению концентрации одного из реагирующих веществ либо к изменению температуры. Этим воздействием может быть добавление компонента либо вывод его из зоны реакции; изменение общего давления для реакции с участием газов; нагревание или охлаждение. Эти воздействия приведут к нарушению химического равновесия. Через некоторое время в системе снова установится состояние равновесия, но концентрации веществ в этом новом состоянии равновесия будут отличаться от прежних равновесных концентраций.

Если в новом состоянии равновесия количества продуктов будут больше, чем их прежние равновесные количества, то говорят, что равновесие сместилось в сторону образования продуктов (вправо). Наоборот, если увеличиваются количества исходных веществ, то говорят, что равновесие сместилось в сторону образования исходных веществ (влево). Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье.

**Принцип Ле Шателье:** если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие в системе сместится в том направлении, в котором эффект произведённого воздействия ослабляется.

Рассмотрим смещение химического равновесия под влиянием различных внешних воздействий.



*Влияние изменения концентраций реагирующих веществ.* Пусть в системе объёмом 1 дм<sup>3</sup> протекает обратимая химическая реакция  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ . Равновесные концентрации компонентов:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= [\text{I}_2] = 0,2 \text{ моль/дм}^3; \\ [\text{HI}] &= 1,6 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{(1,6)^2}{(0,2)^2} = 64.$$

Добавим в систему 0,2 моль водорода. В этот момент времени концентрации веществ в системе станут равны:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}_2} &= 0,4 \text{ моль/дм}^3; \\ c_{\text{I}_2} &= 0,4 \text{ моль/дм}^3; \\ c_{\text{HI}} &= 0,4 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Эти концентрации не являются равновесными. Действительно, соотношение концентраций в этот момент времени равно:

$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{(1,6)^2}{0,4 \cdot 0,2} = 32 < K.$$

Через некоторое время в системе установится новое химическое равновесие, и соотношение концентраций снова будет равно константе равновесия (64). Очевидно, что для этого иод и водород должны прореагировать между собой с образованием иодоводорода. Следовательно, после достижения нового состояния равновесия количество иода в системе уменьшится по сравнению с прежним равновесным количеством, а количество иодоводорода — увеличится (равновесие сместится вправо).

Мы установили влияние изменения концентраций реагирующих веществ на смещение химического равновесия. При добавлении исходных веществ в систему, в которой установилось химическое равновесие, последнее смещается вправо, при добавлении продуктов — влево. Нетрудно заметить, что смещение равновесия происходит в соответ-

ствии с принципом Ле Шателье — при увеличении концентрации вещества в системе, находящейся в состоянии равновесия, равновесие смещается в сторону той реакции, в которой это вещество расходуется.

*Влияние изменения общего давления* для реакций, в которых участвуют газы. При увеличении внешнего давления равновесие смещается в сторону той реакции, протекание которой ведёт к уменьшению давления. Это реакция, в которой уменьшается число моль газообразных продуктов.

*Влияние изменения температуры.* При нагревании системы равновесие смещается так, чтобы тепло поглощалось, поэтому при увеличении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермической реакции.

Наглядный пример, иллюстрирующий влияние всех перечисленных факторов, — обратимая экзотермическая реакция синтеза аммиака из азота и водорода:



В сторону образования аммиака равновесие данной реакции смещают следующие воздействия:

- повышение давления в системе (прямая реакция компенсирует данное воздействие, так как из четырёх объёмов исходных веществ образуются только два объёма продукта);
- удаление аммиака из зоны реакции;
- проведение реакции при минимально возможной температуре.

Эти принципы лежат в основе промышленного синтеза аммиака из азота и водорода. Процесс ведут при высоком давлении (25—30 мПа) и температуре не выше 500 °С (при более низких температурах скорость реакции очень мала), осуществляют рециркуляцию (удаление аммиака из реакционной смеси и дальнейшее участие в процессе непрореагировавших азота и водорода), используют катализатор (железо, активированное оксидами алюминия и калия).

Отметим, что *катализатор не влияет на положение равновесия*, он только сокращает время его достижения.

Как видно, знание общих закономерностей протекания химических реакций позволяет выбрать оптимальные условия для их осуществления.

### Вопросы и задания

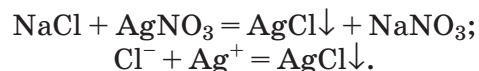
1. Приведите примеры необратимых и обратимых химических реакций.
2. Что такое константа равновесия? Как значение константы равновесия характеризует соотношение веществ в системе, в которой протекает обратимая химическая реакция?
3. При некоторой достаточно высокой температуре в системе, в которой протекает реакция  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ , установилось равновесие. При этом концентрации всех веществ оказались равными 1 моль/дм<sup>3</sup>. Определите концентрации исходных веществ.
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
4. В какую сторону сместится равновесие реакции образования аммиака из азота и водорода в результате следующих внешних воздействий:
  - а) повышение давления;
  - б) увеличение температуры;
  - в) введение катализатора;
  - г) выведение аммиака из реакционной смеси?
5. В результате пропускания смеси, содержащей 14 л (дм<sup>3</sup>) водорода и 6 л азота над катализатором её объём уменьшился на 20 %. Вычислите состав образовавшейся газовой смеси в объёмных долях. Все объёмы измерены при одинаковых условиях. Почему уменьшился объём смеси?

## § 15. Война за электроны.

### Окислительно-восстановительные процессы

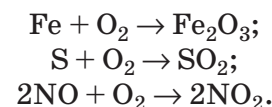
На уроках вы изучили общую классификацию химических реакций. Одним из критериев классификации химических реакций является изменение степени окисления атомов, участвующих в них.

В ряде случаев протекание реакции не сопровождается изменением степени окисления атомов. Такими реакциями являются реакции ионного обмена, в ходе которых ионы исходных веществ меняются местами и образуют продукты:



Особенности протекания реакций ионного обмена между растворами электролитов будут рассмотрены ниже.

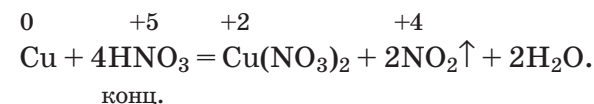
В других случаях происходит изменение степени окисления атомов реагирующих веществ. Такие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР). В ходе таких реакций происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, в результате чего степень окисления восстановителя повышается, а окислителя — понижается. Типичный пример окислителя — кислород, степень окисления атомов кислорода в котором равна нулю. В результате окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода каждый атом кислорода, как правило, принимает два электрона, то есть степень окисления кислорода становится равной  $-2$ . Эти электроны кислород может забрать у атомов металлов и неметаллов, входящих в состав как простых, так и сложных веществ:



Единственный химический элемент, у которого кислород не может отнять электроны, — фтор. В результате взаимодействия кислорода и фтора образуется  $\text{OF}_2$ , степень окисления кислорода в котором  $+2$ , то есть кислород проиграл фтору в войне за электроны:



Помимо кислорода сильными окислителями являются многие вещества, в том числе концентрированная серная кислота и азотная кислота:



Окислителями в этих веществах являются атомы азота и серы, находящиеся в высших степенях окисления.

### Интересно знать!

Один из самых эффектных опытов, которыми химики любят удивлять несведущих, — «Извержение вулкана». Его можно осуществить очень просто. На фарфоровую или металлическую пластинку насыпают в форме вулкана небольшую горку таинственного оранжевого вещества, после чего к «кратеру» подносят горящую спичку. Начинается бурное извержение. Из кратера вырываются искры, всё это действительно напоминает извергающийся вулкан, а если к исходному веществу добавить немного магниевого порошка, извержение будет сопровождаться «вулканическими бомбами».

В действительности происходит очень красивая окислительно-восстановительная реакция разложения дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , уравнение которой:



Особенность этой реакции заключается в том, что окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества. Попробуйте установить их самостоятельно.

### Вопросы и задания

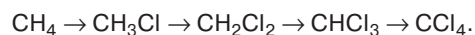
1. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, схемы которых следующие:

а)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  (взаимодействие меди с разбавленной азотной кислотой);

б)  $\text{P} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{KCl}$  (протекает при поджигании спички);

в)  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$  (используется в лаборатории для получения кислорода).

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Классифицируйте эти реакции по известным вам критериям.

## БЕЗ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРИИ И В ЖИЗНИ НЕ ОБОЙТИСЬ. ХИМИЯ РАСТВОРОВ

### § 16. Смешаем два раствора... Реакции между растворами неорганических соединений

Растворы имеют огромное значение в нашей жизни. Когда мы имеем дело с химическими веществами, часто приходится встречаться с их растворами, обычно в воде. Примерами природных водных растворов могут служить морская вода и воды минеральных источников. Использование большинства химических веществ, как в технике, так и в быту, включает их предварительное растворение. Это касается продуктов питания, лекарственных веществ, удобрений, ядохимикатов и т. д. В связи с этим знакомство с основными свойствами растворов необходимо каждому современному человеку.

Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов — однородность и устойчивость во времени. Ранее мы рассмотрели место растворов в общей классификации веществ. Напомним, что такое растворы.

**Раствор** — однородная смесь, состав которой может в определённых пределах непрерывно изменяться, а свойства отличаются от свойств исходных компонентов.

По существу растворы — это однородные смеси.

Компонентами растворов являются *растворённое вещество* и *растворитель*.

*Растворителем* считается то вещество, свойства которого (в первую очередь агрегатное состояние) преоблада-

ют. Например, раствор поваренной соли в воде: система является жидкой, поэтому мы называем её водным раствором хлорида натрия. Масса растворителя, как правило, больше, чем масса растворённого вещества. В школьном курсе химии рассматриваются только жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Тем не менее существуют твёрдые растворы, примерами их могут служить сплавы металлов. Растворителями могут быть и другие жидкости, например, спирты и углеводороды.

*Растворённые вещества* могут быть твёрдыми, жидкими и газообразными. Раствор может содержать как одно, так и несколько растворённых веществ.

При растворении веществ происходит равномерное распределение частиц растворённого вещества в объёме растворителя. На первый взгляд может показаться, что это чисто физический процесс, подобный смешиванию песка и сахара. На самом деле всё гораздо сложнее, об этом свидетельствуют тепловые эффекты, сопровождающие процессы растворения.

Например, при смешивании серной кислоты и воды наблюдается такое сильное разогревание, которое может привести к закипанию и разбрызгиванию образовавшегося раствора. Поэтому во избежание сильного разогрева системы необходимо вливать небольшими порциями *серную кислоту в воду!*

Растворение может сопровождаться охлаждением. Например, если растворять некоторые соли в стакане, стоящем на мокрой поверхности, охлаждение будет таким сильным, что стакан примёрзнет. Так ведут себя хлорид кальция, нитрат аммония и ряд других солей.

Чем же вызваны эти тепловые эффекты? Рассмотрим подробнее процесс растворения. Для перехода в раствор частицы растворённого вещества должны отделиться друг от друга. Для этого необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия (если в раствор переходят

молекулы) либо электростатического взаимодействия между ионами (если в раствор переходят ионы). Разрушение связей между частицами требует затраты энергии, следовательно, такой процесс будет эндотермическим, т. е. требующим затраты энергии.

С другой стороны, при переходе в раствор частицы растворённого вещества связываются с молекулами растворителя и образуют ассоциаты. Например, ионы электролитов образуют с молекулами воды гидраты, то есть переходят в раствор в гидратированном виде. Образование связей, даже межмолекулярных, всегда является экзотермическим процессом, сопровождающимся выделением теплоты.

При растворении газов и жидкостей практически не требуется затрат энергии для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, наоборот, теплота выделяется за счёт гидратации молекул, перешедших в раствор. В итоге процессы растворения газов и жидкостей являются экзотермическими. Эндотермичны, как правило, процессы растворения твёрдых веществ, для которых энергия разрушения кристаллической структуры при растворении не всегда компенсируется энергией гидратации частиц, перешедших в раствор.

Таким образом, суммарный тепловой эффект растворения зависит от того, какой тепловой эффект — разрушения связей между частицами вещества при переходе в раствор либо гидратации этих частиц — является бóльшим. Поскольку растворение сопровождается рядом физических и химических явлений, его принято считать *физико-химическим процессом*.

Гидратированные частицы, образующиеся при растворении, могут иметь определённый состав и быть достаточно устойчивыми для того, чтобы их можно было выделить в твёрдом виде. Примерами таких кристаллизующихся из растворов веществ служат *кристаллогидраты* ряда солей:



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — глауберова соль;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — медный купорос;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — кристаллическая сода и многие другие. Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной водой*. Она может быть удалена из кристаллогидрата при нагревании.

Гидратная теория растворов была разработана в XIX веке великим русским химиком Д. И. Менделеевым.

**Реакции между растворами электролитов.** Реакции между растворами электролитов являются реакциями между ионами, образовавшимися в результате электролитической диссоциации исходных веществ. Поскольку взаимодействие осуществляется между ионами, несущими противоположные заряды, скорость таких процессов очень велика, реакции протекают практически мгновенно. **Пример:** выпадение осадка  $\text{AgCl}$  происходит сразу же после добавления раствора хлорида натрия к раствору нитрата серебра.

Уравнения таких реакций записывают в молекулярном и ионном виде. Уравнения реакций между растворами электролитов, в которых фигурируют ионы, образующиеся при диссоциации электролитов, называются *ионными* или *ионно-молекулярными*.

Для написания ионных уравнений реакций существуют определённые правила:

- в ионных уравнениях для сильных электролитов следует писать формулы ионов, на которые диссоциируют электролиты;
- для слабых электролитов и нерастворимых соединений в ионных уравнениях пишутся химические формулы веществ в недиссоциированном виде.

То есть в ионных уравнениях формулы сильных электролитов пишутся в диссоциированном виде; слабых электролитов и нерастворимых веществ — в недиссоциированном.

Если в ионном уравнении фигурируют все ионы, образованные в результате диссоциации реагирующих электролитов, такое уравнение называется *полным ионным уравнением*.

Если в ионном уравнении фигурируют только ионы, непосредственно участвующие в реакции, такое уравнение называется *сокращённым ионным уравнением*.

Сокращённое ионное уравнение получается из полного путём сокращения одинаковых ионов в правой и левой части уравнения, подобно процедуре упрощения математического уравнения. Сокращённое ионное уравнение компактнее полного, оно наиболее наглядно отражает сущность протекающей реакции.

### Примеры.

1.  $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$  — молекулярное уравнение;

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{AgCl}\downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$  — полное ионное уравнение;

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$  — сокращённое ионное уравнение.

2.  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  — молекулярное уравнение;

$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  — сокращённое ионное уравнение.

**Условия протекания реакций ионного обмена.** Для реакций ионного обмена справедливы общие закономерности протекания химических реакций.

Диссоциация — процесс обратимый, одновременно с ней протекает и обратный процесс — ассоциация, то есть в растворе электролита существует динамическое равновесие между недиссоциированной формой электролита и продуктами его электролитической диссоциации (ионами). Положение равновесия определяется в основном природой электролита. Для *сильных* электролитов равновесие процесса

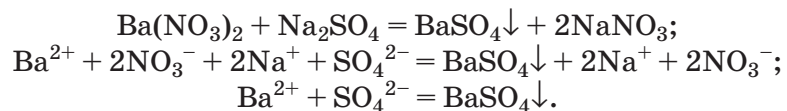
электролитической диссоциации сильно смещено в сторону образования ионов (вправо), то есть в растворе практически отсутствует недиссоциированная форма электролита, поэтому считается, что сильные электролиты диссоциируют полностью и необратимо. В растворах *слабых* электролитов равновесие диссоциации смещено влево, в растворе преобладает недиссоциированная форма электролита, ионы присутствуют в незначительных количествах.

Изменяя условия протекания реакции, можно смещать положение равновесия *вправо* (в сторону образования продуктов реакции) или *влево* (в сторону образования исходных веществ).

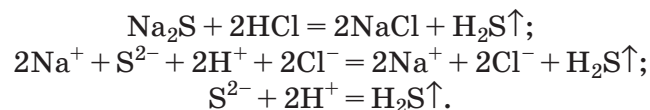
В соответствии с общими принципами протекания обратимых химических реакций *равновесие реакции смещается вправо, если продукт уходит из зоны реакции*. Для реакций ионного обмена продукт покидает реакционную систему в случае образования нерастворимых и газообразных веществ.

### Примеры.

Образование нерастворимого продукта (выпадение осадка):

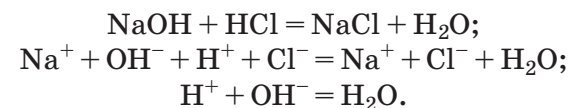


Образование газообразного продукта:



В случае *образования слабого электролита* равновесие его ассоциации (процесс, обратный диссоциации) смещено вправо, тем самым смещается вправо равновесие данной реакции ионного обмена.

**Пример. Реакция нейтрализации.**



Можно заключить, что условиями необратимого протекания реакций ионного обмена являются:

- **образование нерастворимого соединения (выпадение осадка);**
- **образование газообразного продукта (выделение газа);**
- **образование слабого электролита (в частности, воды).**

### Вопросы и задания

1. Что такое растворы? Какое значение они имеют в повседневной жизни?
2. Приведите примеры растворов, с которыми мы встречаемся в быту. Какие вещества при этом являются растворителями, а какие растворёнными?
3. Какие явления наблюдаются при растворении?
4. Какими факторами обуславливается тепловой эффект растворения? В каких случаях растворение является экзотермическим, а в каких — эндотермическим процессом? Приведите примеры.
5. Как следует правильно готовить раствор серной кислоты, используя концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воду, и почему?
6. Что такое кристаллогидраты? Приведите формулы известных вам кристаллогидратов. Где они используются?
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  

$$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2.$$
 Укажите реакции, протекающие в растворах. Напишите для них ионные уравнения.
8. Какой максимальный объём углекислого газа (н.у.), может быть поглощён 325 г раствора гидроксида калия с массовой долей щёлочи 20 %?
9. Какие частицы участвуют в реакциях, протекающих в растворах электролитов?

10. Что такое полные и сокращённые ионные уравнения реакций? Каковы основные правила их написания?

11. Справедлив ли принцип Ле Шателье для реакций между растворами электролитов?

12. Каковы условия необратимого протекания химических реакций между растворами электролитов?

13. Рассчитайте массу осадка, выпавшего в результате смешивания 100 г 10%-ного раствора хлорида бария и 150 г 20%-ной серной кислоты.

14. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Какие условия протекания реакций ионного обмена выполняются для каждой из реакций?

**Практическая работа.** Реакции между растворами неорганических солей, кислот, щелочей.

Цель. Осуществить на практике растворение вещества в воде. Провести химические реакции между электролитами в водном растворе. Объяснить наблюдаемые эффекты, используя данные таблицы растворимости.

Оборудование. Штатив с пробирками, спиртовка, спички, держатель для пробирок.

Реактивы. Твёрдые вещества:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ , водные растворы следующих веществ:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ .

### Ход работы

Используя выданные вам реактивы, получите две нерастворимые соли, два нерастворимых основания, два основных оксида, газообразное малорастворимое вещество. Проведите реакцию нейтрализации. На чём основан ваш выбор исходных веществ? Как он согласуется с данными таблицы растворимости? Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде. Какие условия протекания реакций ионного обмена выполнялись в каждом случае?

## § 17. Как подсчитать число частиц в растворе, налитом в колбу. Молярная концентрация

В химии при изучении растворов нельзя обойти вопрос об их количественном составе и способах его выражения.

Наиболее распространённый способ выражения состава раствора — через массовую долю растворённого вещества.

**Массовая доля** растворённого вещества, выраженная в граммах, равна числу граммов растворённого вещества в 100 граммах раствора.

На практике массовая доля растворённого вещества рассчитывается как отношение массы растворённого вещества к массе раствора. В этом случае она может иметь значения от нуля до единицы:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}.$$

При выражении массовой доли в процентах она может принимать значения от нуля до ста:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100.$$

В зависимости от величины массовой доли растворённого вещества различают *концентрированные* и *разбавленные* растворы. Чёткой границы между этими понятиями нет. Обычно принято считать, что растворы с массовой долей более 10 % являются концентрированными, менее 10 % — разбавленными. Хотя для веществ с низкой растворимостью и 10%-ный раствор может считаться концентрированным. Добавлением растворителя можно из концентрированного раствора получить разбавленный. Испарением растворителя, наоборот, из разбавленного раствора — концентрированный.

Помимо массовой доли растворённого вещества существуют и другие способы выражения состава растворов.

Наряду с массовой долей широко используется молярная концентрация.

**Молярная концентрация** — число моль растворённого вещества, содержащегося в одном  $\text{дм}^3$  ( $1000 \text{ см}^3$  или 1 л) раствора.

Молярная концентрация обозначается латинской буквой  $c$ , единица измерения — *моль/дм<sup>3</sup>* или *моль/л*. Её также обозначают буквой  $M$ .

Молярная концентрация равна отношению количества растворённого вещества (в моль) к объёму раствора (в  $\text{дм}^3$  или литрах). Молярная концентрация рассчитывается по формуле

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

где  $n$  — количество растворённого вещества, *моль*;  
 $V$  — объём раствора, *дм<sup>3</sup>*.

**Пример.** Раствор, содержащий в одном литре 0,01 моль хлорида натрия, можно назвать следующими способами: 0,01  $M$  раствор NaCl, либо раствор с концентрацией NaCl 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, либо 0,01 молярный раствор NaCl.

Поскольку массовая доля измеряется относительно массы раствора, а молярная концентрация — относительно его объёма, при переходе от одного способа выражения состава раствора к другому, необходимо знать плотность данного раствора.

#### **Пример.**

*Рассчитайте молярную концентрацию 20%-ного раствора NaOH плотностью 1,22 г/см<sup>3</sup>.*

Из условия задачи следует, что 100 г раствора содержат 20 г NaOH, то есть 0,5 моль гидроксида натрия.

Найдём, какой объём занимают 100 г данного раствора:

$$V = m/\rho = 100/1,22 = 82,0 \text{ см}^3 \text{ или } 0,082 \text{ дм}^3.$$

Найдём молярную концентрацию NaOH:

$$c = n/V = 0,5/0,082 = 6,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ или } 6,1 \text{ моль/л.}$$

При помощи молярной концентрации состав растворов и других смесей обычно выражают в физической химии. Так, при рассмотрении скоростей химических реакций и химического равновесия концентрации реагирующих веществ приводятся в моль/дм<sup>3</sup>. Кроме того, растворы, содержащие равное число моль реагирующих компонентов, можно брать для данной реакции в равных или кратных объёмах. На этом основано использование растворов с определённой молярной концентрацией в аналитической химии.

**Пример.** Для полной нейтрализации 100 см<sup>3</sup> 0,1  $M$  раствора NaOH потребуется такой же объём 0,1  $M$  соляной кислоты; либо 50 см<sup>3</sup> 0,1  $M$  серной кислоты, либо 100 см<sup>3</sup> 0,05  $M$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Лабораторный опыт.** *Приготовление раствора с определённой молярной концентрацией кислоты.*

Цель работы — приготовление 0,1  $M$  соляной кислоты. Для этого следует взять концентрированную соляную кислоту, разбавить её дистиллированной водой в соотношении 1 : 10 и разбавленную кислоту использовать в дальнейшей работе. Для определения примерной концентрации разбавленной кислоты следует измерить её плотность с помощью ареометра и определить концентрацию по справочнику. Далее — рассчитать, какой объём данного раствора потребуется для приготовления 1000 см<sup>3</sup> 0,1  $M$  соляной кислоты. Рассчитанный объём кислоты следует отмерить с помощью мерного цилиндра, поместить в мерную колбу ёмкостью 1000 см<sup>3</sup> и довести до метки.

**Пример расчёта.** Пусть после разбавления концентрированной соляной кислоты у вас получился раствор плотностью 1,025 г/см<sup>3</sup>. Согласно справочным данным массовая доля хлороводорода в нём составляет 5,15 %. То есть



в 100 г такого раствора содержится 5,15 г HCl, объём его составляет 97,6 см<sup>3</sup>.

Составим пропорцию:

5,15 г HCl содержится в 97,6 см<sup>3</sup> раствора;

3,65 г HCl (0,1 моль) — в  $x$  см<sup>3</sup>;

$x = 69,2$  см<sup>3</sup>.

Данный объём отмерим с помощью мерного цилиндра, поместим в мерную колбу и доведём водой до метки. У нас получился 1 дм<sup>3</sup> раствора с концентрацией HCl, равной примерно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Как определить точное значение концентрации, вы узнаете, изучив дальнейший материал.

### Вопросы и задания

1. Какие массы поваренной соли и воды необходимо взять для приготовления 500 г раствора с массовой долей NaCl, равной 5 %?

2. Чему равна массовая доля NaCl в насыщенном при 20 °C растворе поваренной соли, если растворимость NaCl при указанной температуре составляет 35,9 г на 100 г воды?

3. Рассчитайте массы медного купороса и воды, необходимые для приготовления 500 г 10%-ного раствора CuSO<sub>4</sub>.

4. Рассчитайте массу глауберовой соли, которую необходимо добавить к 100 г 10%-ного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чтобы массовая доля растворённого вещества возросла вдвое.

5. Рассчитайте молярную концентрацию насыщенного при 20 °C раствора гидрокарбоната натрия, если растворимость NaHCO<sub>3</sub> при указанной температуре равна 9,6 г на 100 г воды. Плотность насыщенного при этой температуре раствора равна 1,05 г/см<sup>3</sup>.

## § 18. Почему лимонный сок кислый, а раствор щёлочи — мыльный. Индикаторы — «вещества-хамелеоны». Кислая, нейтральная и щелочная реакция среды раствора, pH растворов кислот и щелочей

Вы, конечно, обратили внимание, что, несмотря на разный вкус яблок, лимонов, вишен, клюквы и других плодов, все они кислые. Ощущение кислого вкуса обус-

ловлено наличием в пище катионов водорода H<sup>+</sup>. Оказывается, ионы водорода присутствуют и в чистой воде, так как она в очень незначительной степени может диссоциировать:



Концентрация ионов водорода в чистой воде при комнатной температуре составляет всего лишь 10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup>. На практике вместо молярной концентрации ионов водорода используют десятичный логарифм этой величины, взятый с обратным знаком. Это и есть *водородный показатель, pH*:

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

Для чистой воды значение pH равно 7. В растворах сильных кислот концентрация ионов водорода значительно выше, чем в чистой воде, так как кислоты диссоциируют с образованием ионов H<sup>+</sup>:



Например, при [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-2</sup>, pH = 2. То есть в растворах кислот величина водородного показателя меньше 7.

А какова ситуация в растворах щелочей? Ответим на этот вопрос, используя представления о химическом равновесии.

Концентрация ионов OH<sup>-</sup> в чистой воде равна концентрации ионов водорода в ней, тогда произведение концентраций ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> равно:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Это выражение называется *ионным произведением воды*. Но поскольку процесс диссоциации воды обратим, то ионное произведение воды — это не только произведение концентраций ионов, но и константа равновесия процесса диссоциации, которая по определению не зависит от концентраций. Добавляя в раствор кислоту, мы увеличи-

ваем концентрацию  $[H^+]$  и уменьшаем концентрацию  $[OH^-]$ . Наоборот, при добавлении щёлочи мы увеличиваем концентрацию  $[OH^-]$  и соответственно снижаем  $[H^+]$ .

Если раствор кислый, концентрация ионов водорода в нём меньше  $10^{-7}$ ,  $pH < 7$ . В нейтральном растворе значение  $pH$  равно 7. В растворе, имеющем щелочную реакцию, преобладают гидроксид-ионы, концентрация ионов водорода будет меньше, чем в чистой воде, то есть меньше  $10^{-7}$ , тогда, по определению, в таком растворе  $pH > 7$ . Растворы, имеющие щелочную реакцию среды, обычно мыльные на ощупь.

В таблице представлена общепринятая шкала  $pH$ :

Значения $pH$	Меньше 4	От 4 до 7	7	От 7 до 10	Больше 10
Среда раствора	Кислая	Слабокислая	Нейтральная	Слабощелочная	Щелочная

Вещества, окраска которых зависит от среды раствора, то есть от  $pH$ , называются *индикаторами*. В школах используются следующие индикаторы:

Среда раствора	Кислая, $pH < 7$	Нейтральная, $pH = 7$	Щелочная, $pH > 7$
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Жёлтый
Лакмус	Розовый	Фиолетовый	Синий

Бумага, пропитанная раствором индикатора, называется индикаторной бумагой. Существуют индикаторные бумаги, с помощью которых можно измерить величину  $pH$ , они имеются в школьном кабинете химии.

### Лабораторный опыт.

Измерьте  $pH$  яблочного и лимонного соков, чистой воды, мыльного раствора. Сделайте выводы о величинах  $pH$  в исследованных объектах.

### Вопросы и задания

1. Что такое  $pH$ ?
2. Почему точкой отсчёта шкалы  $pH$  является его значение, равное 7?
3. Чему равны значения  $pH$  следующих растворов: 0,01  $M$   $HCl$ , 0,001  $M$   $KOH$ ?
4. Смешали 300  $cm^3$  0,015  $M$  раствора азотной кислоты и 700  $cm^3$  0,005  $M$  раствора  $KOH$ . Какова реакция среды полученного раствора? Рассчитайте его  $pH$ . Плотности всех растворов принять равными 1  $г/см^3$ .
5. Какой объём воды следует добавить к 100  $cm^3$  0,1  $M$   $HCl$ , чтобы значение его  $pH$  снизилось на единицу? Плотности исходного и образовавшегося растворов  $HCl$  принять равными 1  $г/см^3$ .

### § 19. Как получить точнейшие результаты при смешивании растворов. Использование метода титрования в количественном химическом анализе

Если вам не приходилось бывать в настоящей химической лаборатории, то вы, конечно, видели её в кино или по телевизору. Обращает на себя внимание большое количество стеклянной посуды с различными растворами и то, что химики постоянно переливают эти растворы. Зачем они это делают?

Цели могут быть самые разные, но очень часто растворы различных веществ с известной концентрацией используются для определения неизвестной концентрации в другом растворе. Поясним это подробнее. Пусть у нас имеется соляная кислота с неизвестной концентрацией, которую необходимо измерить. Для этого можно использовать реакцию нейтрализации данного раствора кислоты

раствором щёлочи, концентрация которого известна. Химик выполняет анализ следующим образом: к порции раствора кислоты определённого объёма, налитой в колбу, добавляют несколько капель фенолфталеина. В кислой среде фенолфталеин бесцветен. Затем с помощью специальной откалиброванной трубки с краном внизу, которая называется *бюреткой*, постепенно добавляют раствор щёлочи с известной концентрацией. Данный процесс называется *титрованием*. Протекает реакция нейтрализации.

Когда щёлочь полностью нейтрализует кислоту, раствор в колбе станет слегка малиновым за счёт окрашивания фенолфталеина в щелочной среде. Этот момент называется *точкой эквивалентности*. По величине объёма раствора щёлочи, израсходованного на титрование раствора кислоты, можно вычислить неизвестную концентрацию раствора кислоты.

**Пример.** Титрование раствора  $\text{HCl}$  неизвестной концентрации  $0,1 \text{ M}$  раствором  $\text{NaOH}$ .

На титрование  $10 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  израсходовано  $12,4 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ M}$  раствора  $\text{NaOH}$ . Чему равна молярная концентрация соляной кислоты?

Число моль вещества в растворе равно произведению молярной концентрации данного раствора на его объём:

$$n = c \cdot V.$$

Согласно уравнению реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия, для полной нейтрализации 1 моль кислоты требуется 1 моль щёлочи. То есть в точке эквивалентности

$$n(\text{кислоты}) = n(\text{щёлочи}),$$

$$c_{\text{кисл}} V_{\text{кисл}} = c_{\text{щёл}} V_{\text{щёл}}.$$

Отсюда

$$c_{\text{кисл}} = c_{\text{щёл}} V_{\text{щёл}} / V_{\text{кисл}},$$

$$c_{\text{кисл}} = 12,4 \cdot 0,1 / 10 = 0,124 \text{ моль/дм}^3.$$

Мы рассмотрели простейший случай использования метода титрования в количественном химическом анализе. В целом этот метод широко используется в научных исследованиях, в заводских химических лабораториях, в организациях, занимающихся мониторингом загрязнения окружающей среды, и других областях.

**Лабораторный опыт.** Установление молярной концентрации раствора кислоты титрованием раствором щёлочи с известной молярной концентрацией.

Для выполнения данного задания следует провести титрование соляной кислоты, приготовленной ранее,  $0,1 \text{ M}$  раствором щёлочи, затем рассчитать молярность приготовленной кислоты.

### Вопросы и задания

1. Что такое титрование? С какой целью данный метод используется в химическом анализе?

2. Для определения молярной концентрации кислоты начинающий химик использовал вместо специальной мерной пипетки обычный цилиндр, которым можно измерить объём с точностью до  $0,5 \text{ см}^3$ . В колбу для титрования он поместил  $10 \text{ см}^3$  раствора, отмеренного таким цилиндром. На титрование  $10 \text{ см}^3$  кислоты ушло  $9,4 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ M}$  щёлочи. Чему равна молярная концентрация раствора кислоты? Какова точность её определения? Можно ли для титрования использовать обычную мерную посуду?

3. Какой объём  $0,1 \text{ M}$  раствора серной кислоты потребуется для нейтрализации  $250 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ M}$  раствора гидроксида калия?

## ИНТЕРЕСНЫЕ СТРАНИЦЫ ХИМИИ НЕМЕТАЛЛОВ

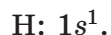
### § 20. Водород — экологически чистое топливо будущего. Получение водорода

**Водород.** Ядро атома водорода содержит один протон, электронная оболочка — один электрон. Водород имеет три изотопа — протий Н, дейтерий D и тритий Т. Тритий радиоактивен, период полураспада составляет 12,2 года.

Электронно-графическая схема атома водорода:



Формула электронной конфигурации водорода:



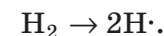
В образовании химических связей может участвовать только один электрон атома, следовательно, водород в соединениях будет одновалентным. Электрон может быть частично отдан более электроотрицательному атому, степень окисления водорода при этом будет равна +1 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ). С другой стороны, атом водорода может принять один электрон на  $1s$ -орбиталь, степень окисления его при этом будет равна  $-1$  ( $\text{LiH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ).

*Простое вещество* водород представляет собой бесцветный газ с очень низкой температурой кипения ( $-252$  °C). Атомы водорода в молекуле  $\text{H}_2$  связаны посредством ковалентной связи по обменному механизму. Из-за малой длины ( $0,74$  Å) связь  $\text{H}-\text{H}$  является очень прочной ( $E_{\text{св}} = 435,9$  кДж/моль), поэтому химическая активность молекулярного водорода невысока.

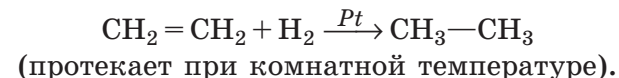
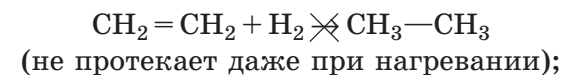
Водород малорастворим в воде. Он является самым лёгким газом, так как имеет наименьшую молярную массу.

### Интересно знать!

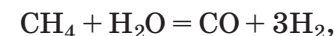
**Растворы водорода в металлах.** Водород хорошо растворяется в некоторых металлах (Pd, Pt, Ni и др.). Например, в одном объёме палладия растворяется 850 объёмов водорода. При этом происходит диссоциация водорода на атомы:



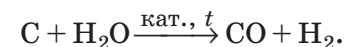
Образующийся атомарный водород значительно активнее молекулярного, поэтому указанные металлы являются катализаторами реакций с участием водорода:



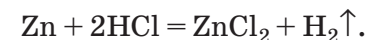
Водород *получают* в промышленности, в основном конверсией метана при высокой температуре:



и в процессе газификации угля:



В лаборатории водород в основном получают взаимодействием цинка с соляной кислотой:



**Химические свойства водорода.** В химических реакциях атом водорода может как отдавать электрон (при этом водород проявляет восстановительные свойства), так и принимать электрон (водород проявляет окислительные свойства).

*Восстановительные свойства* водород проявляет при взаимодействии с неметаллами, атомы которых обладают большей электроотрицательностью, и с оксидами металлов:





номичными, чем работающие на бензине, а недавно израильская компания «Engineuity» разработала автомобиль, в котором водород вырабатывается прямо на ходу!

### Вопросы и задания

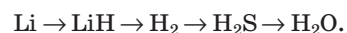
1. В чём заключается основная особенность строения атома водорода? Почему в некоторых изданиях периодической таблицы элементов его размещают не в IA, а в VIIA группе?

2. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет водород в реакциях со следующими веществами: а) Ca, б) Br<sub>2</sub>, в) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, г) N<sub>2</sub>, д) S, е) O<sub>2</sub>? Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. Как получают водород в лаборатории и в промышленности? Почему водород считается экологически чистым топливом?

4. Рассчитайте массу цинка и объём 10%-ной соляной кислоты плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>, необходимые для получения 5,6 дм<sup>3</sup> водорода (н.у.). Кислоту необходимо взять в двукратном избытке.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



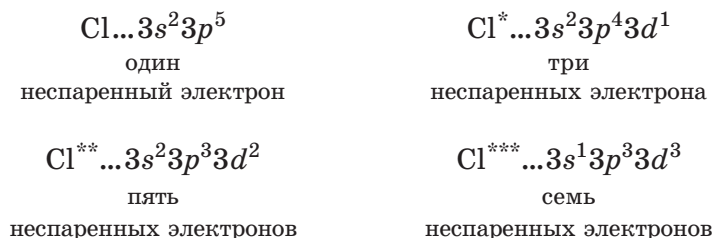
## § 21. Опасные галогены и безобидные галогениды. Сравнительная характеристика свойств галогенов. Свойства галогеноводородных кислот и их солей

**Галогены.** Галогенами называются элементы главной подгруппы VII группы периодической системы. Это F, Cl, Br, I, At. Формула электронной конфигурации атомов галогенов в основном состоянии  $\dots ns^2 np^5$ , где  $n$  — номер периода. До завершения внешнего энергетического уровня атомам галогенов не хватает одного электрона, поэтому для них характерно присоединение электрона. При этом образуются галогенид-ионы X<sup>-</sup>, которые, в отличие от галогенов, отличаются устойчивостью и химической инертностью. Некоторые свойства атомов элементов галогенов приведены в таблице.

### Свойства атомов галогенов

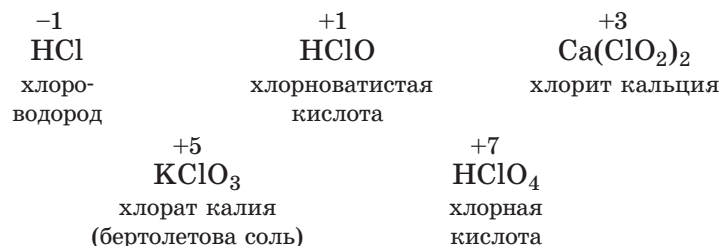
Элемент	Электронная конфигурация	Степень окисления	Электроотрицательность	$r_{\text{ат}}, \text{Å}$
F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	-1, 0	4,1	0,42
Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	-1, 0, +1, +3, +5, +7	2,83	0,79
Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	-1, 0, +1, +3, +5, +7	2,74	0,94
I	[Kr]5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	-1, 0, +1, +3, +5, +7	2,21	1,15

С увеличением номера периода в группе (сверху вниз) радиус атома увеличивается, поэтому способность принимать электроны уменьшается, неметаллические свойства ослабевают. Фтор является самым активным неметаллом, в соединениях он одновалентен и проявляет степень окисления -1 (только во F<sub>2</sub> — 0). Остальные галогены благодаря наличию  $d$ -подуровня на внешнем энергетическом уровне могут проявлять более высокие валентности и степени окисления:



В связи с этим хлор и последующие галогены кроме валентности I могут проявлять валентности, равные III, V и VII. В соединениях атомы галогенов способны принимать только один электрон, а частично отдавать при образовании связей с более электроотрицательными неметаллами

(фтор и кислород) — до семи. Поэтому интервал возможных степеней окисления Cl, Br, I составляет от -1 до +7.

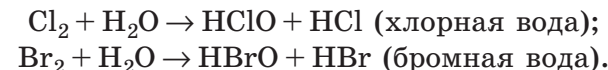


**Физические свойства галогенов.** Галогены образуют простые вещества, состоящие из двухатомных молекул: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>. При нормальных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, йод — твёрдое вещество. В твёрдом состоянии галогены образуют молекулярные кристаллы, где взаимодействие между структурными элементами (молекулами галогенов) слабое. Физические свойства простых веществ приведены в таблице.

#### Физические свойства простых веществ галогенов

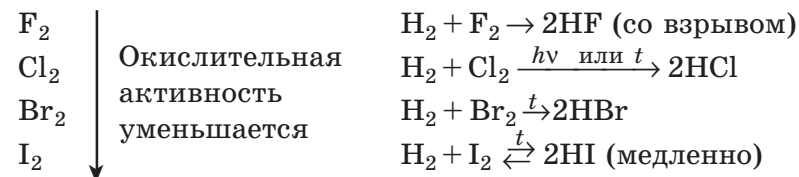
Вещество	$E_{св}$ , кДж/моль	Длина связи, Å	Цвет	Агрегатное состояние и $t_{кип}$ , °C
F <sub>2</sub>	159	1,41	Светло-жёлтый	Газ (-188)
Cl <sub>2</sub>	243	1,99	Жёлто-зелёный	Газ (-34)
Br <sub>2</sub>	193	2,28	Бурый (коричневый)	Жидкость (+58)
I <sub>2</sub>	151	2,67	Чёрный с металлическим блеском (в парах — фиолетовый)	Твёрдое (+186)

Галогены обладают резкими запахами и ядовиты. Растворимость в воде Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> небольшая. Соответствующие водные растворы называются хлорной, бромной и иодной водой:

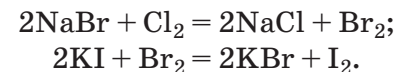


Значительно лучше Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> растворяются в органических растворителях — спирте, бензоле, хлороформе. Фтор разлагает воду и органические растворители.

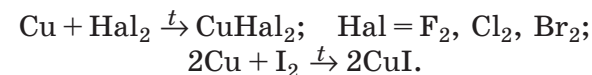
**Окислительная активность галогенов.** Галогены являются типичными неметаллами, проявляют окислительные свойства. Каждый галоген — наиболее сильный окислитель среди элементов своего периода. Окислительная активность простых веществ уменьшается от F<sub>2</sub> к I<sub>2</sub>. Это можно продемонстрировать на примере реакции с водородом:



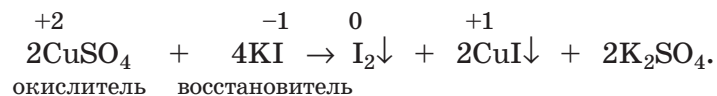
Более активные галогены вытесняют менее активные из растворов и твёрдых солей галогеноводородных кислот:



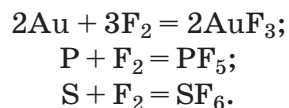
Окислительные свойства I<sub>2</sub> выражены намного слабее, чем у остальных галогенов. Это можно наглядно продемонстрировать на примере взаимодействия с металлами:



Иодид меди(II) CuI<sub>2</sub> неустойчив, так как ионы Cu<sup>2+</sup> окисляют иодид-анион до иода:

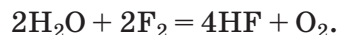


Самый сильный окислитель — фтор. Он реагирует со всеми простыми веществами, кроме гелия, неона и аргона, образуя фториды:

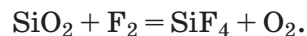


Во фторидах элемент проявляет, как правило, высшую степень окисления.

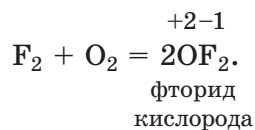
Фтор реагирует со многими сложными веществами. Вода взаимодействует с фтором, при этом выделяется кислород:



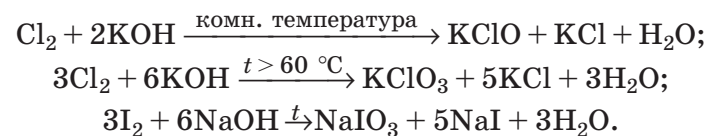
Фтор реагирует с оксидом кремния(IV) — основным компонентом стекла:



При взаимодействии со всеми веществами фтор может быть только окислителем. Даже кислород в реакции с фтором является восстановителем. Взаимодействие осуществляется под действием электрического разряда:



Таким образом, фтор в сложных веществах всегда проявляет степень окисления  $-1$ . Остальные галогены в соединениях могут проявлять и положительные степени окисления. В первую очередь, это кислородсодержащие соединения галогенов, которые получают в результате взаимодействия хлора, брома и иода со щелочами:



**Галогеноводороды.** Образуются при непосредственном взаимодействии галогенов с водородом, являются газами при нормальных условиях (только HF — жидкость) с резкими запахами, хорошо растворимы в воде. Водные растворы галогеноводородов — кислоты (HF — плавиковая, HCl — соляная, HBr — бромоводородная, HI — иодоводородная). Все галогеноводородные кислоты, кроме плавиковой, сильные. Сила кислот растёт от HF к HI, так как радиус атомов галогенов увеличивается от фтора к иоду, длина связи галоген—водород растёт, прочность её уменьшается.

Общая характеристика галогеноводородов и галогеноводородных кислот приведена в таблице.

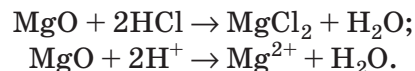
**Общая характеристика галогеноводородов и галогеноводородных кислот**

Вещество	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	Длина связи, Å	Дипольный момент (полярность связи), D	Сила кислот	Агрегатное состояние и $t_{\text{кип}}$ , °C
HF	565	0,92	1,86	Слабая	Жидкость (+20)
HCl	431	1,28	1,11	Сильная	Газ (–85)
HBr	364	1,41	0,89	Сильная	Газ (–65)
HI	267	1,61	0,38	Очень сильная	Газ (–35)

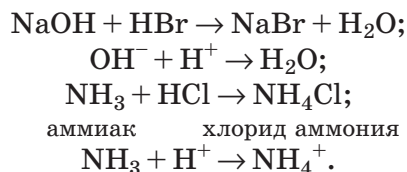


Галогеноводородные кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот, так как в их водных растворах присутствуют ионы  $\text{H}^+$ .

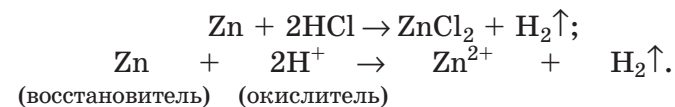
а) Реагируют с основными оксидами:



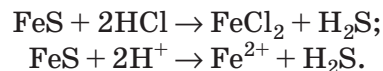
б) Реагируют с основаниями, амфотерными гидроксидами и аммиаком:



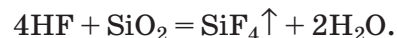
в) Взаимодействуют с активными металлами:



г) Вытесняют слабые кислоты из солей:



Особенностью плавиковой кислоты является то, что она взаимодействует со стеклом:



Это свойство плавиковой кислоты используется для нанесения рисунков на стекло.

**Соли галогеноводородных кислот (галогениды металлов).**

Галогениды щелочных и щёлочноземельных металлов являются основной природной формой существования галогенов (в свободном состоянии галогены в природе не встречаются).

Галогениды щелочных и щёлочноземельных металлов — белые кристаллические вещества, большинство хорошо

растворимы в воде, проявляют все свойства солей. Приведём формулы и названия некоторых природных галогенидов:  $\text{NaCl}$  (поваренная соль, галит);  $\text{KCl}$  (сильвин),  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  (сильвинит);  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (карналлит);  $\text{CaF}_2$  (флюорит, плавиковый шпат);  $\text{NaBr}$ ;  $\text{NaI}$ .

Галогениды серебра, за исключением  $\text{AgF}$ , в воде нерастворимы. Реакции образования нерастворимых галогенидов серебра служат для определения ионов серебра и галогенид-ионов. Осадок  $\text{AgCl}$  имеет белый цвет,  $\text{AgBr}$  — бледно-жёлтый,  $\text{AgI}$  — жёлтый.

**Лабораторный опыт.** Вытеснение менее активных галогенов более активными из растворов солей галогеноводородных кислот.

Проведите следующие опыты: действие на растворы бромиды и иодида калия хлорной водой; действие на раствор иодида натрия бромной водой. К раствору иодида можно добавить каплю раствора крахмала. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения протекающих реакций. Сравните химическую активность галогенов.

### Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте положение галогенов в периодической системе химических элементов и строение их атомов. Почему галогены являются типичными неметаллами? Как изменяются неметаллические свойства галогенов с увеличением номера периода?

2. Приведите интервалы возможных степеней окисления фтора и хлора в образуемых ими соединениях. Почему эти интервалы различаются, хотя фтор и хлор — элементы одной группы? Приведите примеры соединений фтора и хлора, в которых они проявляют различные степени окисления.

3. Какие значения валентностей и степеней окисления — чётные либо нечётные — характерны для галогенов и почему?

4. Как изменяются в ряду галогенов с увеличением номера периода:

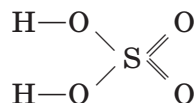
- а) окислительные свойства простых веществ;
- б) устойчивость летучих водородных соединений;
- в) сила галеноводородных кислот;
- г) сила кислородсодержащих кислот?

5. Почему фтороводородная кислота считается слабой?  
 6. Какую из галогеноводородных кислот нельзя хранить в стеклянной посуде и почему?  
 7. Почему галогены не встречаются в природе в свободном состоянии? Как их получают в промышленности?  
 8. Рассчитайте массу иода, необходимого для приготовления 560 кг 5%-ной иодной настойки.  
 9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  

$$I_2 \rightarrow HI \rightarrow NaI \rightarrow NaBr \rightarrow NaCl \rightarrow Cl_2.$$

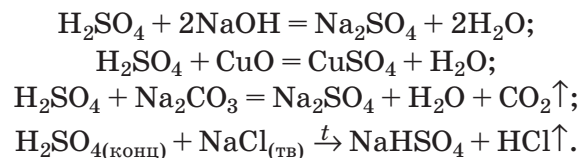
## § 22. Концентрация имеет значение. Особенности химических свойств концентрированной и разбавленной серной кислоты

Оксиду серы(VI) соответствует серная кислота  $H_2SO_4$ .  
 Структурная формула серной кислоты:

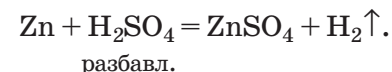


Серная кислота является сильной кислотой, она представляет собой тяжёлую маслянистую жидкость плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ , нелетуча. С водой смешивается в любых соотношениях. **Напомним:** при приготовлении водных растворов  $H_2SO_4$  следует добавлять небольшими порциями концентрированную серную кислоту к воде при перемешивании.

Серная кислота проявляет все свойства кислот: реагирует с основаниями, основными оксидами, солями более слабых и летучих кислот:



**Особенности взаимодействия серной кислоты с металлами.** Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, которые расположены в электрохимическом ряду напряжений до водорода, как обычная кислота, то есть с выделением водорода:



*Концентрированная серная кислота является сильным окислителем*, она способна окислять металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (Cu, Ag, Hg):

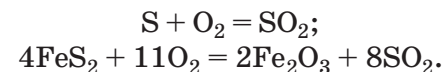


При этом окислителем является сера в степени окисления +6. Чаще всего продуктом восстановления серы является  $SO_2$ . При взаимодействии с активными металлами (Zn, Mg) могут образовываться сера и сероводород.

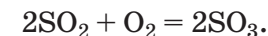
Некоторые металлы, такие как *железо, алюминий, хром*, не реагируют с концентрированной  $H_2SO_4$  без нагревания благодаря наличию защитной оксидной плёнки. Свинец не реагирует с разбавленной серной кислотой вследствие образования защитной плёнки из нерастворимого сульфата свинца  $PbSO_4$ .

Золото и платину серная кислота не растворяет.

Серная кислота является важнейшим продуктом химической промышленности. Основной метод промышленного получения серной кислоты — *контактный*. Сначала получают  $SO_2$  путём сжигания серы на воздухе либо обжигом природных сульфидов металлов, в основном пирита:



Далее после тщательной очистки диоксид серы окисляют кислородом воздуха на катализаторе ( $V_2O_5$ ):



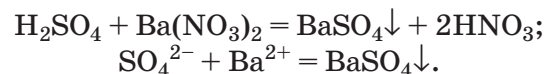
Окисление осуществляется в контактном аппарате, отсюда и название метода — контактный.

Заключительная стадия процесса получения серной кислоты — поглощение  $\text{SO}_3$  концентрированной серной кислотой. При этом образуется *олеум* — раствор  $\text{SO}_3$  в серной кислоте. Для получения серной кислоты олеум разбавляют раствором серной кислоты. Непосредственное поглощение триоксида серы водой использовать нельзя, так как при этом образуется туман из мельчайших капелек серной кислоты, что снижает эффективность процесса поглощения.

Серная кислота широко используется в промышленности для получения минеральных удобрений, очистки нефти, получения различных веществ. В Республике Беларусь серная кислота производится на Гомельском химическом заводе и Гродненском производственном объединении «Азот».

Сернистая и серная кислоты, будучи двухосновными, образуют два вида солей. Соли серной кислоты — сульфаты и гидросульфаты, сернистой кислоты — сульфиты и гидросульфиты. Сульфаты натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  используются в медицине; сульфат кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс) — в строительстве; сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — для очистки воды. Сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  применяется в фотографии.

Качественной реакцией на сульфат-ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  является образование с ионами бария  $\text{Ba}^{2+}$  белого осадка  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимого в кислотах:



### Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте электронное строение атомов кислорода и серы.
2. Почему окислительные свойства кислорода и серы выражены слабее, чем у соответствующих галогенов?

3. Какой интервал степеней окисления может быть у атомов кислорода и серы в соединениях? Могут ли кислород и сера проявлять восстановительные свойства?

4. Напишите формулы сульфида, гидросульфида, сульфита, гидросульфита, сульфата и гидросульфата натрия. Каковы степени окисления серы в этих солях?

5. Почему концентрированная серная кислота взаимодействует с медью, а разбавленная — нет?

6. В результате взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой продуктами восстановления серы при определённых условиях могут быть  $\text{SO}_2$ , S и  $\text{H}_2\text{S}$ . Напишите уравнения данных реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

7. Почему основной промышленный метод получения серной кислоты называется контактным?

8. Какая масса пирита потребуется для получения 10 т 96%-ной серной кислоты, если производственные потери составляют 7 %?

9. Олеум — раствор оксида серы(VI) в серной кислоте. Рассчитайте объём водного раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 62 %, и плотностью 1,52 г/см<sup>3</sup>, который необходимо добавить к 220 г 30%-ного олеума, чтобы получить 10%-ный олеум.

10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



## § 23. Зачем человечеству нужны миллионы тонн аммиака. Получение аммиака в лаборатории и в промышленности. Соли аммония и их значение

Одним из самых важных соединений азота является аммиак. Он широко используется для производства азотных удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевины), взрывчатых веществ и полимеров, азотной кислоты, соды и других продуктов химической промышленности. Жидкий аммиак применяют в качестве растворителя. В холодильной технике аммиак используется как холодильный агент. Водный раствор аммиака «нашатырный спирт» применяется в медицине при обморочных состояниях для возбуждения дыхания.

### Интересно знать!

Азот является одним из важнейших элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности живых организмов. Растения могут усваивать азот только в виде нитратов. Атмосферный азот ввиду низкой химической активности не усваивается растениями. Исключением являются лишь бобовые, в корнях которых имеются бактерии, усваивающие атмосферный азот. Поэтому, как ни парадоксально, находясь в «океане азота» (напомним, что в земной атмосфере его почти 80 %), растения нуждаются в азотной подкормке. А хорошие урожаи без азотных удобрений получить невозможно.

Основной метод связывания атмосферного азота для получения азотных удобрений был предложен в начале XX века немецким учёным Ф. Габером. Азот при этом связывается в аммиак, который можно использовать для подкормки растений в виде разбавленного раствора. Но большая часть аммиака перерабатывается в более эффективные азотные удобрения.

Вот для чего человечеству необходимы миллионы тонн аммиака.

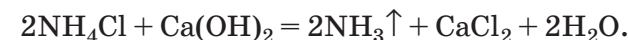
**Получение аммиака.** Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии водорода и азота:



Процесс получения аммиака проводят при высоком давлении (25—30 МПа) и температуре не выше 500 °С (при более низких температурах скорость реакции очень мала). Для увеличения скорости процесса применяют катализатор (железо, активированное оксидами алюминия и калия). Кроме того, в промышленных условиях используют принцип рециркуляции — аммиак удаляют охлаждением, а непрореагировавшие азот и водород возвращают

в процесс. Это оказывается более экономичным, чем достижение более высокого выхода реакции за счёт повышения давления.

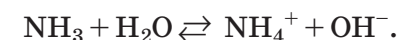
Для получения аммиака в лаборатории используют действие щелочей на соли аммония:



**Свойства аммиака.** Аммиак при обычных условиях представляет собой газообразное вещество с резким запахом. Температура кипения аммиака –33 °С. Это обусловлено образованием водородных связей между молекулами аммиака.

Аммиак хорошо растворяется в воде: в одном объёме воды может раствориться до 1000 объёмов аммиака.

Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию и окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет. Это обусловлено связыванием протонов молекул воды молекулами аммиака по донорно-акцепторному механизму и образованием в растворе ионов  $\text{OH}^-$ :



Водный раствор аммиака принято считать раствором слабого основания (гидроксида аммония), формула которого  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , используется также формула  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

В ионе аммония валентность азота IV, степень окисления –3.

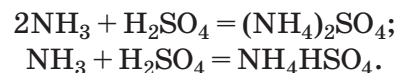
Ион  $\text{NH}_4^+$  может выступать в качестве однозарядного катиона в составе солей. Такие соли называются *солями аммония*. П р и м е р ы: хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; нитрат аммония или аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; дигидроортофосфат аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

*Соли аммония* образуются в результате взаимодействия аммиака с кислотами:





В случае избытка многоосновной кислоты образуются кислые соли аммония:



Соли аммония представляют собой кристаллические вещества ионного строения, хорошо растворимые в воде. Они являются сильными электролитами и диссоциируют в водных растворах на катион аммония и анион кислотного остатка. Им присущи все свойства солей.

Щёлочи вытесняют аммиак из солей аммония:



Для осуществления данной реакции используют концентрированные растворы или твёрдые реагирующие вещества. Эту реакцию используют как качественную реакцию на соли аммония. Выделяющийся аммиак обнаруживают по запаху либо с помощью индикаторной бумажки.

При нагревании некоторые соли аммония возгоняются. Так, хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (нашатырь) возгоняется с разложением на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  при  $350^\circ\text{C}$ . Карбонат аммония разлагается уже при  $60^\circ\text{C}$ :



Нитрат аммония (аммиачная селитра) при нагревании разлагается с образованием оксида азота(I) и воды:



Соли аммония являются важнейшими азотными удобрениями. В качестве удобрений используются аммиачная селитра, сульфат аммония и фосфаты аммония. Для их получения требуется огромное количество аммиака, его производство измеряется миллионами тонн в год.

### Вопросы и задания

1. Зачем человечеству нужны миллионы тонн аммиака?

2. Каковы особенности получения аммиака из азота и водорода? Почему процесс осуществляют при высоком давлении? Какова оптимальная температура процесса? Почему как её понижение, так и повышение приводят к снижению выхода аммиака?

3. Смесь азота и водорода объёмом  $560 \text{ дм}^3$  (н.у.), имеющую плотность по водороду 3,60, пропустили над катализатором при нагревании, в результате чего её плотность по водороду стала равной 4,09. Какое количество аммиака (моль) образовалось при этом?

## § 24. Азотная кислота. Необычное строение, необычные свойства

Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  — бесцветная жидкость с резким запахом, дымящая на воздухе за счёт протекания реакции:

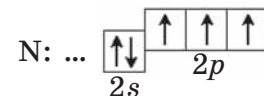


**Строение молекулы  $\text{HNO}_3$ .** Сначала рассчитаем степень окисления азота. Степени окисления атомов водорода и кислорода равны +1 и -2 соответственно. Отсюда:

$$1 \cdot (+1) + \text{CO}_{\text{азота}} + 3 \cdot (-2) = 0;$$

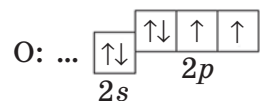
$$\text{CO}_{\text{азота}} = +5.$$

Однако азот не может быть пятивалентным. Высшая его валентность равна четырём. Рассмотрим строение молекулы азотной кислоты. У атома азота пять валентных электронов:

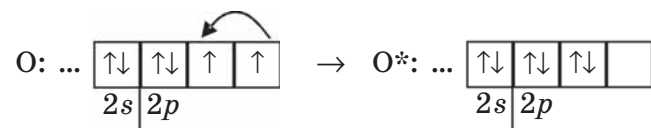


Три электрона являются неспаренными и образуют три ковалентные связи с двумя атомами кислорода по обменному механизму. Неподелённая электронная пара атома азота связывает третий атом кислорода по донорно-акцепторному механизму. Возникает вопрос: откуда у атома кислорода свободная орбиталь для приёма неподделённой электронной пары азота?

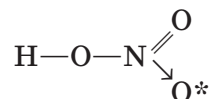
Вспомним электронное строение атома кислорода:



В соответствии с правилом Гунда в основном состоянии на  $2p$ -подуровне атома кислорода имеются два неспаренных электрона. Но, оказывается, атом кислорода может находиться в возбуждённом состоянии, в котором электроны расположены на  $2p$ -подуровне вопреки правилу Гунда:

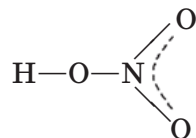


При этом на  $2p$ -подуровне атома кислорода появляется свободная орбиталь, с которой будет взаимодействовать неподелённая электронная пара атома азота:

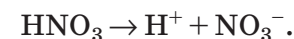


Валентность азота в  $\text{HNO}_3$  равна четырём (IV), степень окисления +5.

На самом деле обе связи  $\text{N}-\text{O}$  в молекуле азотной кислоты совершенно одинаковы. Это объясняется тем, что  $\pi$ -связь в данном случае образуется с участием не двух, а сразу трёх  $p$ -орбиталей: одной орбитали атома азота и двух орбиталей атомов кислорода. Поэтому правильнее структурную формулу азотной кислоты представлять в следующем виде:

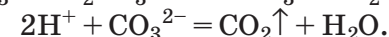
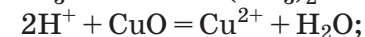
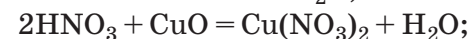
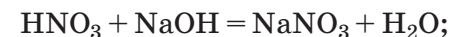


Азотная кислота является сильной кислотой. С водой смешивается в любых соотношениях. В водном растворе диссоциирует полностью и необратимо:



Соли азотной кислоты называются *нитратами*, для некоторых нитратов используется название *селитры*. Например,  $\text{KNO}_3$  — нитрат калия, калийная или индийская селитра;  $\text{NaNO}_3$  — нитрат натрия, натриевая или чилийская селитра;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — нитрат аммония или аммиачная селитра;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  — нитрат кальция, кальциевая или норвежская селитра. Все нитраты растворимы в воде.

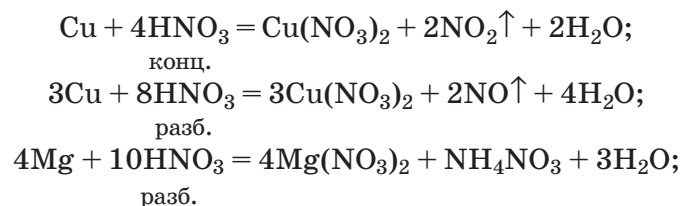
Азотная кислота проявляет все свойства кислот: взаимодействует со щелочами, основными оксидами, солями более слабых кислот:



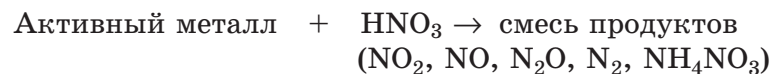
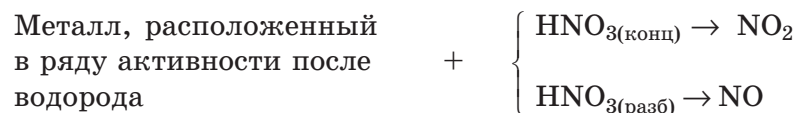
При взаимодействии с металлами азотная кислота проявляет окислительные свойства. Окислителем является атом азота в степени окисления +5. Поэтому в уравнениях реакций между металлами и азотной кислотой нельзя записывать формулу водорода в качестве продукта реакции.

Ранее отмечалось, что сильным окислителем является *концентрированная* серная кислота. Азотная кислота является сильным окислителем даже в *разбавленных* растворах. Как концентрированная, так и разбавленная азотная кислота реагирует с большинством металлов, в том числе и расположенных в ряду активности после водорода. Не реагирует  $\text{HNO}_3$  только с золотом и платиной.

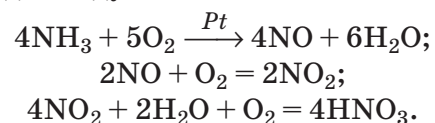
Окислительные свойства азотной кислоты обусловлены наличием в её молекуле атома азота, проявляющего степень окисления +5, поэтому продуктами восстановления  $\text{HNO}_3$  являются соединения азота, в которых он проявляет более низкую степень окисления. Продуктами восстановления азотной кислоты, в зависимости от её концентрации, являются оксиды азота, азот,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Причём чем активнее металл и ниже концентрация азотной кислоты, тем сильнее восстанавливается азот:



Для определения продукта восстановления азота при написании уравнений реакций между азотной кислотой и металлами следует руководствоваться следующими правилами.



Азотная кислота является важнейшим продуктом химической промышленности. Её получают из аммиака. Сначала аммиак окисляют на платиновом катализаторе до  $\text{NO}$ , который далее легко окисляется кислородом воздуха до  $\text{NO}_2$ . Оксид азота(IV) поглощают водой в присутствии кислорода воздуха:



Азотная кислота используется для получения азотных удобрений, взрывчатых веществ, различных химических соединений. В Республике Беларусь производство азотной кислоты имеется на Гродненском производственном объединении «Азот».

Соли азотной кислоты (нитраты) образуются в результате действия азотной кислоты на металлы, их оксиды, гидроксиды и соли. Нитрат аммония получают при взаимодействии аммиака с азотной кислотой. Все нитраты растворимы в воде, являются сильными электролитами. Нитраты проявляют свойства обычных солей.

*Нитраты при нагревании разлагаются.* Состав продуктов разложения зависит от активности металла.

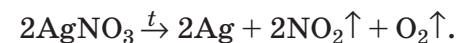
1. Нитраты щелочных металлов разлагаются на соответствующий нитрит и кислород:



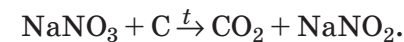
2. Нитраты остальных металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений до меди включительно, разлагаются на оксид металла, оксид азота(IV) и кислород:



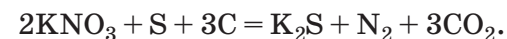
3. Нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений после меди, разлагаются на металл, оксид азота(IV) и кислород:



Поскольку при разложении нитратов выделяется кислород, при высокой температуре они являются сильными окислителями. При нагревании угля с порошком нитрата натрия наблюдаются яркие вспышки:



Нитрат калия наряду с углём и серой входит в состав чёрного пороха, где выступает в качестве окислителя. При горении чёрного пороха протекает реакция:



Нитраты натрия, калия и аммония используются в больших количествах в качестве удобрений. Кроме этого они применяются для получения взрывчатых веществ.

### Вопросы и задания

1. Каково строение молекулы азотной кислоты? Чему равны валентность и степень окисления атома азота в её молекуле?
2. В чём сходство и различие процессов взаимодействия серной и азотной кислот с металлами? Напишите уравнение реакции разбавленной  $\text{HNO}_3$  с медью.
3. В чём заключаются особенности термического разложения нитратов? Напишите уравнения разложения нитратов натрия, меди и серебра при нагревании.

**Лабораторный опыт.** *Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с медью.*

В раствор азотной кислоты поместите кусочек медной проволоки. Наблюдается посинение раствора и выделение бурого газа. Напишите уравнение протекающей реакции.

## § 25. Из чего мы строим дома. Значение карбонатов и силикатов

Значительная часть строительных материалов представляет собой силикаты и карбонаты различных металлов. Рассмотрим сначала свойства кислот, которым соответствуют эти соли, а также образующих их кислотных оксидов.

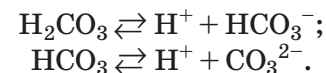
Оксид углерода(IV), углекислый газ  $\text{CO}_2$  — продукт полного сгорания углерода в кислороде. Бесцветный газ, не поддерживает горения и дыхания. Оксид углерода(IV) является кислотным оксидом.

При высоком давлении  $\text{CO}_2$  затвердевает, образуя белые кристаллы — «сухой лёд». При сублимации «сухого льда» поглощается много тепла. Поэтому  $\text{CO}_2$  применяется в холодильных установках.

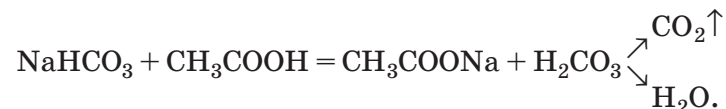
При растворении в воде (растворимость — один объём  $\text{CO}_2$  в одном объёме воды при комнатной температуре) образуется слабая угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , существующая только в разбавленных растворах:



Угольная кислота диссоциирует в незначительной степени:

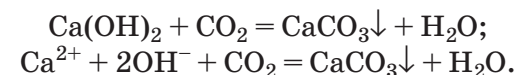


Угольная кислота неустойчива, поэтому при действии более сильных кислот на её соли образующаяся  $\text{H}_2\text{CO}_3$  сразу же разлагается. Пример такой реакции хорошо известен: питьевая сода, погашенная уксусом, добавляется в тесто в качестве разрыхлителя, легко приготавливаемого в домашних условиях:



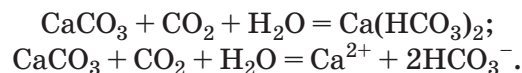
Угольная кислота образует соли — карбонаты и гидрокарбонаты.

Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щёлочноземельных металлов образуются в результате поглощения углекислого газа растворами щелочей, причём в случае избытка углекислого газа образуются гидрокарбонаты. Этот процесс наблюдается при пропускании углекислого газа через известковую воду. Сначала известковая вода мутнеет вследствие образования нерастворимого карбоната кальция:

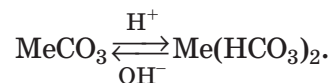


Дальнейшее пропускание углекислого газа приводит к растворению осадка вследствие образования растворимого гидрокарбоната кальция:

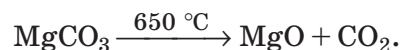




При подкислении карбонаты переходят в гидрокарбонаты, и, наоборот, гидрокарбонаты переходят в карбонаты при действии щёлочи:



Все карбонаты, кроме карбонатов щелочных металлов, разлагаются при нагревании (карбонат лития также разлагается):



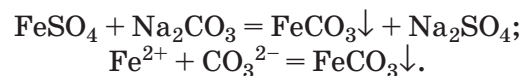
С увеличением активности металла температура разложения карбоната возрастает.

Гидрокарбонаты разлагаются намного легче, чем карбонаты. Так, гидрокарбонаты кальция и магния существуют только в растворах. При кипячении растворов этих веществ происходит разложение с образованием карбонатов:



Наиболее известные карбонаты щелочных и щёлочноземельных металлов:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — кальцинированная сода;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — кристаллическая сода;  $\text{NaHCO}_3$  — питьевая сода;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — поташ;  $\text{CaCO}_3$  — мел, мрамор, известняк. Указанные карбонаты применяются в быту, при производстве стекла, а известняк и мрамор — в строительстве.

Карбонаты других металлов, которые являются нерастворимыми веществами, могут быть получены обменным взаимодействием растворимой соли металла и карбоната щелочного металла:



Образующийся в результате данной реакции карбонат железа(II)  $\text{FeCO}_3$  встречается в природе в виде минерала сидерита. Известен также основной карбонат меди состава  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  или  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , образующий минерал малахит. Малахит используют для изготовления декоративных изделий и ювелирных украшений.

Оксид кремния(IV)  $\text{SiO}_2$  (кремнезём, кварц) — белое кристаллическое тугоплавкое вещество ( $t_{\text{пл}} = 1713\text{ }^\circ\text{C}$ ), кислотный оксид, ему соответствует кремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .  $\text{SiO}_2$  имеет атомную кристаллическую структуру (рис. 36):

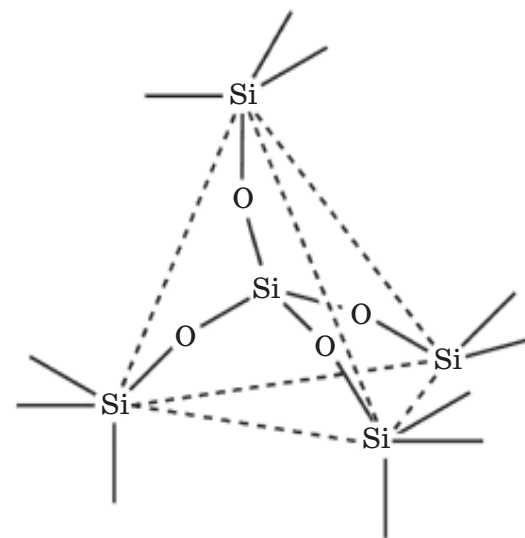
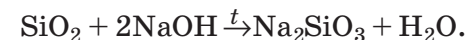


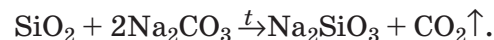
Рис. 36. Структура  $\text{SiO}_2$

Оксид кремния(IV) не взаимодействует с водой (песок в воде не растворяется!).

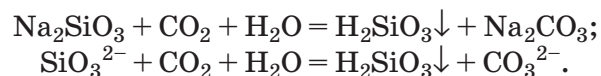
Оксид кремния(IV) медленно взаимодействует с концентрированными растворами щелочей и твёрдыми щелочами:



Оксид кремния(IV) взаимодействует с твёрдыми карбонатами:

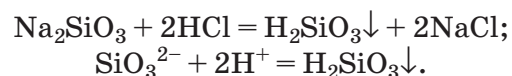


**Кремниевая кислота** слабее угольной, она образуется в виде белого осадка при пропускании углекислого газа через растворы силикатов щелочных металлов:



Образованием нерастворимой кремниевой кислоты объясняется помутнение канцелярского клея при длительном хранении, так как клей содержит силикат натрия, взаимодействующий с углекислым газом воздуха.

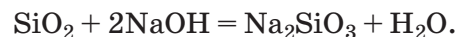
Кремниевую кислоту получают действием сильных кислот на растворимые силикаты щелочных металлов, при этом кремниевая кислота выпадает в виде белого гелеобразного осадка:



Кремниевая кислота при нагревании теряет воду с образованием  $\text{SiO}_2$ :



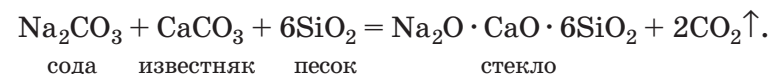
Кремневая кислота образует соли — *силикаты*, растворимыми из которых являются только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия представляет собой белую стекловидную массу, которая получила название растворимого стекла. Его раствор — «жидкое стекло» широко используется в строительстве, его применяют также для пропитки театральных декораций с целью придания им огнестойкости. Получают жидкое стекло сплавлением  $\text{SiO}_2$  со щелочами:



Силикаты различных металлов широко распространены в природе. Строение их достаточно сложное, они не являются производными  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (метакремниевой кислоты), а кремниевых кислот состава  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  и  $m$  — целые числа. К природным силикатам относятся полевые шпаты, слюда, глины, асбест и др. Для удобства их состав часто выражают в виде оксидов. Например, формулу ортоклаза (минерал из группы полевых шпатов) принято записывать  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Приведём формулы и названия других природных соединений кремния:  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — асбест;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — каолин или белая глина. Песок (состоящий в основном из  $\text{SiO}_2$ ) и глина являются минеральной основой всех видов почв.

**Силикатная промышленность.** Кроме природных силикатов, огромную роль в нашей жизни играют продукты силикатной промышленности, важнейшими из которых являются стекло, цемент и бетон.

*Стекло* получают плавлением смеси известняка, соды и песка. Состав обычного оконного стекла может быть выражен формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Уравнение реакции его образования:



Поскольку стёкла представляют собой смешанные силикаты различных металлов, их состав и свойства можно регулировать путём варьирования состава исходных веществ. Так, замена соды поташем ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) приводит к получению тугоплавкого стекла. Путём введения в состав исходной смеси (шихты) оксида свинца  $\text{PbO}$  получают хрустальное стекло. Наиболее известными предприятиями по производству стекла в нашей стране являются Берёзовский стекольный завод «Неман» и Борисовский хрустальный завод.

Если в процессе получения стекла создать условия для его кристаллизации, можно получить ситалл — силикат-

ный материал кристаллического строения. Ситаллы широко используются в технике при изготовлении микроэлектронных изделий.

*Цемент* является важнейшим вяжущим материалом в строительстве. Его получают путём прокаливания смеси известняка и глины в наклонных трубчатых печах. Природная смесь известняка и глины называется мергелем. Многие предприятия по производству цемента используют природные мергели. Крупнейшие цементные заводы нашей страны расположены в городах Волковыске (Гродненская область), Костюковичах и Кричеве (Могилёвская область).

*Бетон* — основа строительных конструкционных материалов. Изделия из бетона представляют собой затвердевшую смесь песка и щебня (дроблёных камней), связанных цементом. У бетона коэффициент теплового расширения примерно такой же, как у железа и его сплавов, поэтому изделия из бетона, как правило, имеют стальной каркас, придающий им значительную прочность. Такой бетон называется железобетоном. Железобетонные изделия производят многие предприятия нашей республики.

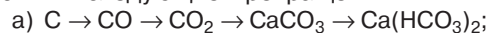
### Вопросы и задания

1. Какие валентности и степени окисления проявляют углерод и кремний в своих соединениях?

2. Укажите валентности и степени окисления углерода и кремния в следующих соединениях:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

3. Какова валентность углерода в органических соединениях?

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Для реакций, протекающих в водных растворах, приведите ионные уравнения.

5. Имеются водные растворы хлорида калия, карбоната натрия, сульфата калия и сульфата аммония. С помощью каких реактивов можно их различить? Опишите последовательность операций. Запишите уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

6. Что такое стекло, цемент и бетон? Как их получают в промышленности? Каков их состав?

7. Какой объём воздуха, содержащего 21 % кислорода по объёму, потребуется для сжигания  $100 \text{ дм}^3$  смеси, содержащей равные объёмы метана и этана? Все объёмы измерены при нормальных условиях.

8. Газообразный оксид углерода(IV) объёмом  $11,2 \text{ дм}^3$  (н.у.) поглотили  $130 \text{ см}^3$  20%-ного раствора гидроксида натрия плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ . Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

## § 26. Как получают хорошие урожаи. Минеральные удобрения

Минеральные удобрения — неорганические соединения, содержащие необходимые для растений элементы питания.

Минеральные удобрения содержат питательные вещества в виде различных минеральных солей. В зависимости от того, какие питательные элементы содержатся в них, удобрения подразделяют на простые и комплексные. Простые (односторонние) удобрения содержат один какой-либо элемент питания. К ним относятся фосфорные, азотные и калийные. Комплексные, или многосторонние, удобрения содержат одновременно два или более основных питательных элемента.

В почвах обычно имеются все необходимые растению питательные элементы. Но часто отдельных элементов бывает недостаточно для нормального роста растений. На песчаных почвах растения нередко испытывают недостаток магния, на торфяных почвах — молибдена, на чернозёмах — марганца и т. п. Применение минеральных удобрений — один из основных приёмов интенсивного земледелия. С помощью удобрений можно резко повысить урожаи любых культур на уже освоенных площадях без дополнительных затрат на обработку новых земель.

**Азотные удобрения.** Азот входит в состав белка — основы всего живого. Без него невозможна выработка хлорофилла. При плохом азотном питании содержание хлорофилла в листьях уменьшается, они теряют интенсивную

зелёную окраску, становятся светло-зелёными, размер листовой пластинки уменьшается, рост побегов ослабевает.

Наиболее распространёнными азотными удобрениями являются аммиачная селитра ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), калийная селитра ( $\text{KNO}_3$ ), различные соли аммония, карбамид или мочеви́на ( $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$ ).

Избыток азота осенью затягивает вегетационный период, растения не успевают своевременно закончить рост и приобрести нужную зимостойкость. Чтобы избыток азота не причинил вреда, полезно усилить фосфорное и калийное питание.

**Фосфорные удобрения.** Фосфор усиливает способность клеток удерживать воду и этим повышает устойчивость растений против засухи и низких температур. Фосфор положительно влияет на качество плодов — способствует увеличению в них содержания сахара, жиров, белков. При недостатке фосфора возникает опасность нарушения белкового обмена — растения плохо усваивают азотные удобрения.

Особенно чувствительны к недостатку фосфора однолетние растения. Повышенное количество фосфора необходимо в начале роста растения, когда появляются проростки и всходы, а также при вступлении растения в пору плодоношения.

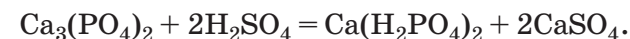
Фосфорные удобрения лучше вносить в смеси с перегноем, а на сильнокислых почвах для улучшения питания растений необходимо провести известкование.

Фосфорные удобрения производят из фосфата кальция, который входит в состав природных фосфоритов и апатитов. Но природные соединения фосфора содержат фосфор в виде нерастворимого среднего фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , который плохо усваивается растениями.

Простейшее фосфорное удобрение — *фосфоритная мука* представляет собой перемолотый фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Это удобрение труднорастворимо, оно может усваиваться рас-

тениями только на кислых почвах, так как в этом случае образуется кислая, более растворимая соль.

Действием серной кислоты на фосфат кальция получают *простой суперфосфат*, основным компонентом которого является дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Это растворимое вещество, оно хорошо усваивается растениями. Метод получения простого суперфосфата основан на реакции



Кроме основного компонента, суперфосфат содержит до 50 % сульфата кальция, который является балластом. Для повышения содержания фосфора в удобрении проводят обработку фосфорита фосфорной кислотой:



Получаемое удобрение называется *двойным суперфосфатом*. Ещё одно фосфорное удобрение с высоким содержанием фосфора — *преципитат*  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Вместе с азотом фосфор входит в состав комплексных удобрений, например аммофоса.

*Аммофос* получают путём взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком. При этом образуется смесь дигидрофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Суперфосфат и другие фосфорсодержащие удобрения производятся на Гомельском химическом заводе.

**Калийные удобрения.** Калий помогает растениям усваивать углекислоту из воздуха, способствует передвижению углеводов (сахаров), повышает зимостойкость и засухоустойчивость, оказывает положительное влияние на лёжкость плодов. При недостатке калия снижается сопротивляемость растений к грибковым заболеваниям.

Наибольшее значение калий играет в жизни древесных растений: плодовых деревьев и ягодных кустарников. При внесении калийных удобрений желателно добавлять к

ним какое-нибудь щелочное удобрение, например доломитовую или известковую муку.

Источником получения калийных удобрений служат естественные отложения калийных солей: карналлита  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и сильвинита  $KCl \cdot NaCl$ .

В качестве калийных удобрений применяют как природные вещества, так и продукты их переработки. Из природных веществ главным образом используется сильвинит. Продуктами переработки, находящими наибольшее применение, являются хлорид и сульфат калия. Применяется также растительная зола, содержащая карбонат калия.

### Вопросы и задания

1. Важнейшим фосфорным удобрением является двойной суперфосфат, основной фосфорсодержащий компонент которого  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ . Его получают в промышленности в результате обработки фосфорита 40%-ной ортофосфорной кислотой.

а) Рассчитайте, в каком массовом отношении следует взять фосфорит состава  $Ca_5(PO_4)_3OH$ , содержащий 6 % примесей, и 40%-ную ортофосфорную кислоту, чтобы получить двойной суперфосфат.

б) Питательность фосфорных удобрений принято оценивать по содержанию в них  $P_2O_5$ . Рассчитайте массовую долю примесей в техническом двойном суперфосфате с содержанием  $P_2O_5$ , равным 48,5 % по массе.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Для реакций, протекающих в водных растворах, приведите ионные уравнения.

**Лабораторный опыт.** Исследование качественного состава минерального удобрения.

В составе удобрений можно определить с помощью качественных реакций ионы аммония (действием концентрированной щёлочи), фосфат-ионы (действием раствора нитрата серебра), хлорид-ионы, сульфат-ионы. Проанализируйте предложенное удобрение на наличие указанных ионов.

## ОТ НАКОНЕЧНИКА КОПЬЯ ДО СОВРЕМЕННЫХ МАШИН. ЧТО МЫ ЗНАЕМ О МЕТАЛЛАХ

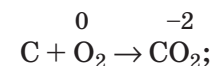
### § 27. Положение металлов в периодической системе

Все химические элементы можно разделить на две группы: неметаллы и металлы. Атомы неметаллов достаточно легко принимают электроны, в то время как атомы металлов легко отдают валентные электроны.

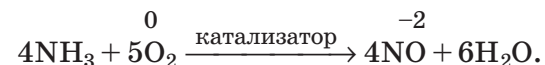
#### Примеры.

*Кислород — неметалл.* Приведём примеры химических реакций с участием простого вещества кислорода:

1) горение угля:



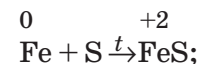
2) окисление аммиака:



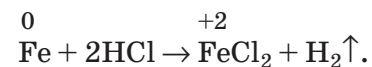
В этих реакциях атомы кислорода принимают электроны: степень окисления кислорода понижается от 0 до -2.

*Железо — металл.* Атомы железа легко отдают электроны:

1) взаимодействие железа с серой:



2) растворение железа в соляной кислоте:





В приведённых реакциях степень окисления железа повышается от 0 до +2.

Способность отдавать электроны будет сильнее проявляться у атомов, имеющих большой радиус и малое число электронов на внешнем слое. Поэтому наиболее активными металлами являются щелочные металлы. Действительно, ведь в своём периоде атом щелочного металла имеет наибольший радиус и наименьшее число электронов на внешнем слое (рис. 37).



Рис. 37. Изменение радиуса атомов элементов третьего периода и число электронов на внешнем слое ( $N_e$ )

### Примеры.

Элементы главной подгруппы I группы — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr — называются щелочными металлами. Каждый из них начинает соответствующий период периодической системы.

Электронная конфигурация атомов щелочных металлов —  $...ns^1$  (для Li  $n = 2$ ; для Na  $n = 3$  и т. д.). Радиусы атомов щелочных металлов являются наибольшими для элементов данного периода. Сочетание большого радиуса и наличия только одного электрона на внешнем энергетическом уровне обуславливает лёгкость отдачи этого электрона и проявления щелочными металлами ярко выраженных металлических свойств, которые усиливаются с увеличением номера периода (сверху вниз), поскольку при этом увеличиваются атомные радиусы. Оксиды щелочных металлов ( $Me_2O$ ) — основные, гидроксиды ( $MeOH$ ) — щёлочи.

В главной подгруппе II группы (IIA группе) периодической системы находятся щёлочноземельные металлы

(Ca, Sr, Ba, Ra), а также бериллий и магний. Все элементы IIА группы являются металлами.

Радиусы атомов элементов IIА группы с увеличением номера периода увеличиваются, металлические свойства усиливаются, основной характер оксидов и гидроксидов также усиливается. Гидроксид бериллия  $Be(OH)_2$  проявляет амфотерные свойства; гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  — уже не амфотерный гидроксид, а слабое основание, гидроксиды кальция, стронция, бария и радия — щёлочи.

**Положение металлов в периодической системе.** Как было сказано выше, неметаллы занимают правую верхнюю часть периодической таблицы. Все остальные элементы — металлы. Таким образом, из 111 химических элементов, имеющих названия, металлами являются 89 или более 80 %.

Граница между металлическими и неметаллическими элементами *главных подгрупп* проходит по диагонали В—Si—As—Te—At. Она обозначена в полудлинном варианте периодической таблицы. Элементы, расположенные ниже этой границы, относятся к металлам. Металлические свойства, а вместе с ними основной характер оксидов и гидроксидов элементов главных подгрупп усиливаются с увеличением номера периода (сверху вниз) и ослабевают с увеличением номера группы (слева направо).

Среди элементов главных подгрупп металлами являются элементы IA группы, кроме водорода (щелочные металлы), IIА группы (Be, Mg и щёлочноземельные металлы). *p*-Элементами, относящимися к металлам, являются Al, Ge, Sb, Po и остальные элементы IIIА—VIА групп, расположенные ниже их в периодической таблице.

Все элементы *побочных подгрупп или групп В* (то есть все *d*- и *f*-элементы) являются металлами. Причина этого заключается в том, что в семействах *d*- и *f*-элементов формируются не внешние, а предвнешние и даже ещё более глубокие подуровни, а на внешнем энергетическом уровне, как правило, находятся лишь один-два электрона.

Элементы побочных подгрупп называются *переходными* металлами. Общих закономерностей изменения металлических свойств, таких как у элементов главных подгрупп, в побочных подгруппах нет. Поэтому при рассмотрении свойств переходных металлов приходится уделять большее внимание особенностям отдельных элементов, а не наблюдать проявление общих закономерностей, как для элементов главных подгрупп.

### Вопросы и задания

1. Каковы основные особенности электронного строения атомов металлов?
2. Все ли *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы являются металлами?
3. В чём различие электронного строения атомов металлов главных и побочных подгрупп?
4. Напишите уравнения химических реакций, характеризующих типичные свойства неметаллов и металлов на примере кальция и хлора.

## § 28. Металлы в нашей жизни. Характерные степени окисления различных металлов

**Металлы в нашей жизни.** Очень долгое время считалось, что существует всего семь металлов, каждый из которых связывали с семью известными тогда небесными телами.

### Семь металлов, известных с древнейших времен

Металл	Небесное тело	Знак
Золото	Солнце	☉
Серебро	Луна	☾
Ртуть	Меркурий	☿
Медь	Венера	♀
Железо	Марс	♂
Олово	Юпитер	♃
Свинец	Сатурн	♄

Золото и серебро, не изменяющиеся при действии воздуха, влаги и высокой температуры, получили название совершенных, благородных металлов. Прочие же металлы, которые под действием воды и воздуха теряют металлический блеск, покрываясь налётом, а после прокаливания превращаются в рыхлые, порошкообразные «земли» или «окалины» (оксиды), были названы несовершенными, неблагородными. Такое деление металлов нередко применяется и в наши дни, но с тем отличием, что к двум благородным металлам Древнего мира и Средневековья — золоту и серебру — добавились платина и четыре её спутника: родий, палладий, осмий, иридий. Рутений был открыт только в 1844 году.

Металлы являются важнейшими конструкционными материалами, которые с древнейших времён используются людьми для изготовления оружия, орудий труда, предметов домашнего обихода декоративных изделий (рис. 38).

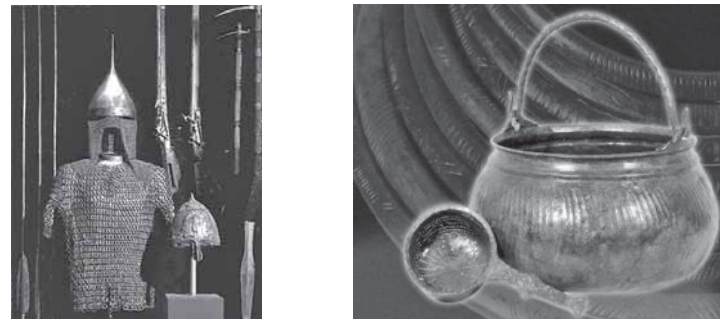


Рис. 38. Старинные изделия из металлов

В настоящее время многие предметы, которые раньше изготавливались из металлов, производятся из пластмасс. Тем не менее в тех случаях, когда необходимы высокая механическая прочность, долговечность, термостойкость, электропроводность, без металлов не обойтись (рис. 39).



Рис. 39. Изделия, выполненные из металлов, в современном мире

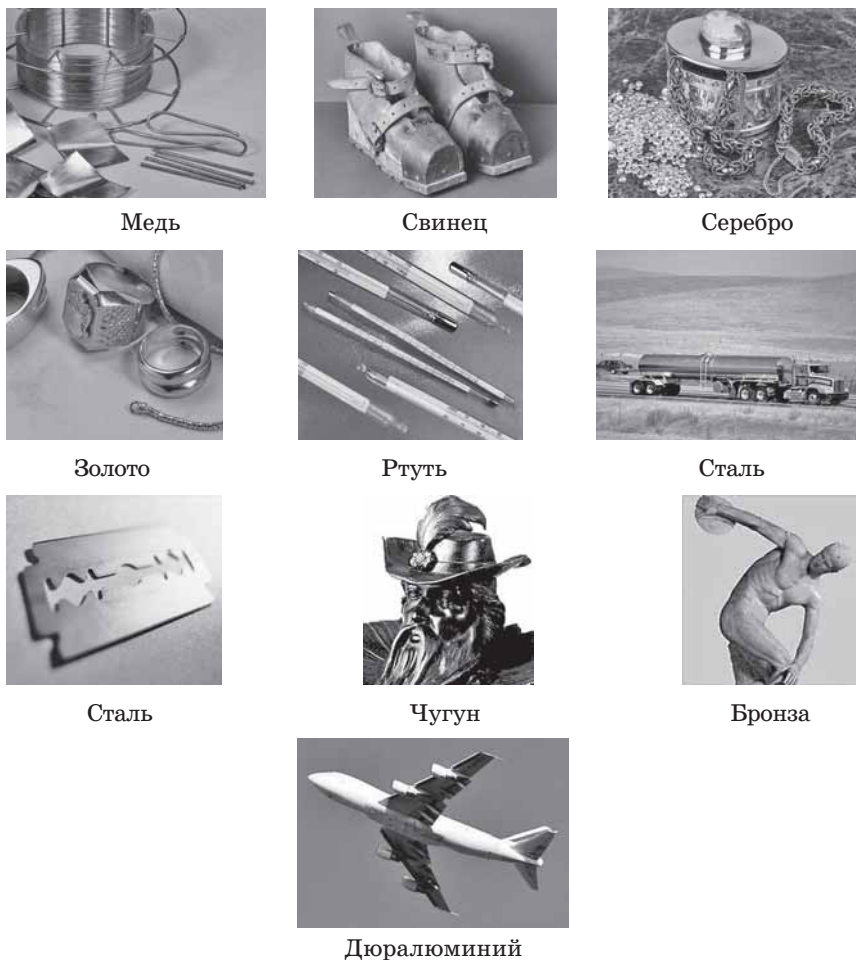


Рис. 40. Изделия, выполненные из различных металлов и сплавов

Медь хорошо проводит электрический ток, поэтому используется для изготовления проводов. Свинец — при производстве аккумуляторов, для защиты от радиационного излучения. Поскольку свинец — весьма тяжёлый металл, то он используется как балласт при погружении в воду. Из серебра и золота делают ювелирные украшения. Ртутью заполняют термометры. Широко используются сплавы металлов: сталь и чугун — железо с различным содержанием углерода, латунь — сплав меди и цинка, бронза — сплав меди и олова, дюралюминий — алюминий с добавками меди, магния, марганца и кремния (рис. 40).

**Характерные степени окисления различных металлов.** Высшая степень окисления металлов равна числу электронов, которые атом металла может отдать более электроотрицательному атому.

У металлов *главных подгрупп* в образовании связи могут принимать участие только электроны внешнего слоя, число таких электронов в атоме металла совпадает с номером группы в периодической системе. Поэтому высшая степень окисления атомов металлов главных подгрупп совпадает с номером группы.

**Пример.**

*Электронная конфигурация атомов элементов IIA группы ...ns<sup>2</sup> (для Be n = 2; для Mg n = 3 и т. д.).*

На внешнем энергетическом уровне имеется два электрона, которые атомы отдают при образовании химических соединений. Поэтому степень окисления элементов IIA группы в соединениях равна +2. Они образуют оксиды состава MeO и гидроксиды Me(OH)<sub>2</sub>.

Элементы *побочных подгрупп* образуют множество соединений, в которых они проявляют достаточно широкий спектр значений степеней окисления. Известны соединения *3d*-элементов, в которых они проявляют степени окисления от +1 до +7. Например, CuCl, TiO, Zn(OH)<sub>2</sub>,

$\text{CrCl}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ . Определите степени окисления переходных металлов в указанных соединениях.

Среди приведённых соединений мы видим соли, образованные катионами  $3d$ -металлов и хлороводородной, азотной, серной кислотами ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ); основные оксиды ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ); амфотерные оксиды и гидроксиды ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); кислотные оксиды и кислоту ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ); соли кислот, образованных кислотным оксидом  $d$ -элемента ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ).

Разнообразие форм и свойств соединений металлов побочных подгрупп определяется, в первую очередь, значительным различием в количестве валентных электронов в их атомах. Так, в атоме скандия имеется три валентных электрона; в атоме титана — четыре; ванадия — пять; хрома — шесть; марганца — семь. Напомним, валентными электронами в атомах  $3d$ -элементов являются электроны  $3d$ - и  $4s$ -подуровней. Например, в атоме марганца, как и у его предшественника хрома,  $3d$ -подуровень заполнен ровно наполовину, то есть в основном состоянии атомов  $\text{Mn}$  и  $\text{Cr}$  имеется по пять неспаренных валентных  $d$ -электронов. В образовании химических связей участвуют также электроны  $4s$ -подуровня атомов хрома и марганца. В атоме хрома один такой электрон, в атоме марганца — два. Таким образом, в основном состоянии у атома хрома имеется шесть неспаренных электронов, высшая степень окисления хрома +6. В возбуждённом состоянии атома марганца один из  $4s$ -электронов переходит на  $4p$ -подуровень, образуется электронная конфигурация с семью неспаренными электронами. В итоге высшая степень окисления марганца равна +7.

В атомах последующих  $3d$ -элементов — железа, кобальта, никеля, меди и цинка — происходит дальнейшее заполнение  $d$ -подуровня, при этом высшая степень окис-

ления указанных элементов всегда меньше, чем суммарное число электронов на  $4s$ - и  $3d$ -подуровнях. Поэтому наиболее характерные степени окисления для никеля, меди и цинка лишь +2; для железа и кобальта +2 и +3. Это можно объяснить тем, что с увеличением атомного номера увеличивается заряд ядер, уменьшается радиус атомов, электроны удерживаются прочнее. Например, у цинка, десятого  $d$ -элемента, проявляющего только степень окисления +2,  $d$ -электроны заполненного подуровня уже не являются валентными.

Среди  $3d$ -элементов только первый и последний представители — скандий и цинк — проявляют в соединениях постоянную степень окисления: скандий +3, цинк +2. Все остальные  $3d$ -элементы являются поливалентными. В таблице приведены степени окисления  $3d$ -элементов в образующих ими соединениях и характер соответствующих гидроксидов.

Степени окисления, в которых элемент образует наиболее устойчивые соединения, приведены полужирным шрифтом, те, которым соответствует основной оксид или гидроксид, — курсивом, обозначающие кислотный — подчеркнуты, остальные значения соответствуют степеням окисления в амфотерных оксидах или гидроксидах.

Из данных таблицы видно, что для  $3d$ -элементов значения степеней окисления меньше или равны числу валентных электронов в их атомах.

#### Степени окисления $3d$ -элементов в соединениях и характер соответствующих оксидов и гидроксидов

Металл	Значения степени окисления				
Скандий	+3				
Титан	+2	+3	<b>+4</b>		
Ванадий	+2	+3	<b>+4</b>	<b>+5</b>	
Хром	+2	<b>+3</b>	<b>+6</b>		



Металл	Значения степени окисления				
	+2	+3	+4	+6	+7
Марганец	+2	+3	+4	+6	+7
Железо	+2	+3	+6		
Кобальт	+2	+3			
Никель	+2	+3			
Медь	+1	+2	+3		
Цинк	+2				

### Интересно знать!

Многие соединения  $3d$ -элементов ярко окрашены. Так, соединения хрома, в которых он проявляет степень окисления +2, имеют голубой цвет, соли хрома(III) оливково-зелёные, а соединения шестивалентного хрома бывают оранжевыми, жёлтыми, бордовыми. Так, хромат свинца  $PbCrO_4$ , называемый «жёлтый крон», имеет красивый лимонный цвет и используется как пигмент для красок. Неудивительно, что название этого элемента происходит от греческого «хрома» — цвет, окраска.

В отличие от неметаллов, характеризующихся значительным разнообразием физических свойств, металлы во многом похожи. Перечислим общие **физические свойства металлов**:

- 1) хорошо проводят тепло, звук и электрический ток;
- 2) обладают металлическим блеском;
- 3) непрозрачны к видимому свету;
- 4) пластичны.

Оказывается, эти общие свойства металлов обусловлены сходством в их строении. Все металлы образуют кристаллы, в которых атомы связаны металлической связью. То есть в узлах кристаллической решётки находятся плотноупакованные катионы металлов, тогда как валентные электроны достаточно свободно перемещаются по пространству решётки, образуя «электронный газ» (рис. 41).

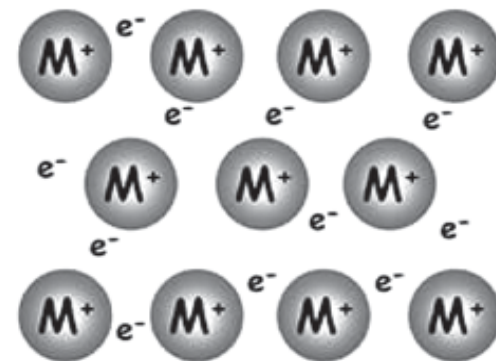


Рис. 41. Металлическая связь

Чем больше электронов отдаёт атом металла на образование металлической связи, тем сильнее электростатическое притяжение между катионами металла и «электронным газом» и, как следствие, прочнее кристаллическая структура.

### Пример.

Щелочные металлы, атомы которых способны отдавать только один электрон, легкоплавкие ( $t_{пл} = 98$  и  $64$  °C для натрия и калия соответственно), мягкие, легко режутся ножом. Уменьшение температуры плавления щелочных металлов в группе сверху вниз объясняется увеличением радиусов их атомов и, как следствие, уменьшением прочности металлической связи. Самым твёрдым металлом является хром, атом которого имеет шесть валентных электронов ( $Cr...3d^54s^1$ ).

Под действием электрического поля подвижные электроны «электронного газа» достаточно легко перемещаются по металлу от «-» к «+», поэтому металлы хорошо проводят электрический ток. Высокая электропроводность металлов и металлический блеск также обусловлены наличием в металлах свободных электронов («элект-



ронного газа»). Пластичность многих металлов объясняется тем, что при механической деформации ионы в узлах и подвижные электроны «электронного газа» легко перераспределяются таким образом, чтобы обеспечить сохранение металлической связи, которая не является направленной в отличие от ковалентной связи. Поэтому металл не разрушается, а лишь изменяет свою форму. Для сравнения на рисунке 42 показано, как разрушается при деформации вещество с ионным типом связи.

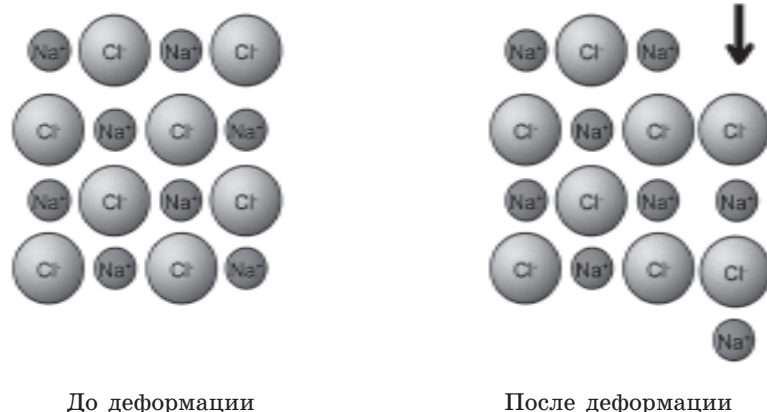


Рис. 42. Деформация вещества с ионным типом связи

Видно, что в результате деформации, одноимённо заряженные ионы могут оказаться рядом друг с другом, что приведёт к огромному электростатическому отталкиванию и, как следствие, к разрушению кристалла. Поэтому вещества с ионным типом связи в отличие от металлов являются не пластичными, а хрупкими. Высокой пластичностью обладают медь, серебро и золото. Из этих металлов можно вытянуть проволоку диаметром 0,001 мм, что в 50 раз тоньше человеческого волоса. Но наиболее пластично золото, из него можно изготовить тончайшую фольгу толщиной лишь 0,0001 мм.

Металлы, имеющие плотность ниже 5 г/см<sup>3</sup>, считаются лёгкими, с плотностью выше 5 г/см<sup>3</sup> — тяжёлыми. Самым лёгким металлом является литий, самым тяжёлым — осмий.

Температуры плавления металлов сильно различаются. Самая низкая температура плавления у ртути. Одними из наиболее легкоплавких металлов являются цезий и галлий. Если температура плавления выше 1000 °С, металл считается тугоплавким. Самый тугоплавкий металл вольфрам, из него изготавливают нити ламп накаливания.

Большинство металлов имеют серебристо-белый цвет. Золотистый цвет только у золота и меди.

С некоторыми свойствами металлов вы можете познакомиться из данных таблицы.

Металлы, будучи расплавленными, хорошо смешиваются друг с другом. При этом образуются сплавы, которые находят широкое применение.

#### Примеры сплавов:

бронза — 90 % Cu, 10% Sn;

латунь — 60 % Cu, 40% Zn;

мельхиор — 68 % Cu, 30 % Ni, 1% Mn, 1% Fe.

Это примеры сплавов *цветных* металлов — в отличие от сплавов на основе железа, таких как чугун и сталь, которые принято называть *чёрными* металлами.

#### Физические свойства некоторых металлов

Название металла	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С
Алюминий	2,70	660
Вольфрам	19,3	3420
Галлий	5,90	29,8
Железо	7,87	1539
Золото	19,2	1063
Литий	0,53	181
Магний	1,74	650

Окончание таблицы

Название металла	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С
Медь	8,96	1083
Молибден	10,2	2620
Натрий	0,97	98
Осмий	22,5	3027
Платина	21,5	1769
Ртуть	13,6	-38,9
Свинец	11,3	327
Серебро	10,5	961
Титан	4,50	1668
Хром	7,19	1890
Цезий	1,90	28,5

### Вопросы и задания

1. Почему физические свойства неметаллов характеризуются большим разнообразием, но близки в случае металлов?
2. Какой металл является: а) наиболее лёгким, б) самым тяжёлым, в) наиболее легкоплавким, г) самым тугоплавким?
3. Почему большинство металлов являются пластичными, тогда как кристаллы солей отличаются хрупкостью?
4. Самый твёрдый металл — хром. Является ли он лёгким и тугоплавким? С чем связано происхождение названия этого элемента?
5. Почему многие металлы побочных подгрупп являются поливалентными?
6. Приведите примеры основных, амфотерных и кислотных оксидов металлов.
7. Приведите примеры солей, в которых металл входит в состав: а) катиона, б) аниона.
8. Какой состав имеют бронза, латунь, мельхиор? Где вы с ними встречались?

## § 29. Нахождение металлов в природе. Общие методы получения металлов

Некоторые наименее активные металлы встречаются в природе в свободном (самородном) состоянии. Это золото,

серебро, ртуть, медь, платина и платиновые металлы. Но и эти металлы могут встречаться в виде сложных веществ. Так, серебро встречается как в виде самородков, так и в форме соединений (например, серебряный блеск или аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). В то же время более активные металлы присутствуют в основном в виде соединений — оксидов, сульфидов, солей. Природные соединения химических элементов называются *минералами*.

### Пример.

*Минералы важнейших металлов:* гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; лимонит  $\text{FeO}(\text{OH})$ ; пирит или железный колчедан  $\text{FeS}_2$ ; медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; цинковая обманка  $\text{ZnS}$ , пиролюзит  $\text{MnO}_2$ , хромит или хромистый железняк  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , свинцовый блеск  $\text{PbS}$ .

Породы, в которых содержание металла достаточно высоко для промышленного получения, называются *рудами*.

Получение металлов из руд — весьма трудоёмкий процесс, поскольку руды, как правило, содержат незначительные количества металла.

### Пример.

Медь, свинец, цинк, никель добывают из руд с содержанием металла около 1 %; золото, платину — 0,0005 %. Таким образом, для получения 1 кг золота необходимо переработать 200 т руды.

В связи с этим сначала осуществляют обогащение руды, то есть выделяют из неё компонент, содержащий металл. Особенно трудоёмок процесс переработки полиметаллических руд, так как наряду с обогащением требуется провести процессы разделения различных металлов.

В процессе обогащения руду сначала измельчают, затем разделяют частицы, содержащие полезный компонент и пустую породу. Разделение основано, как правило,

на различных физических свойствах этих частиц — плотности, смачиваемости, магнитных свойствах и др.

Так как металлы встречаются в природе в основном в виде соединений, процесс их получения сводится к восстановлению.

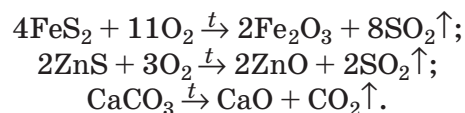
Важнейшим металлом является железо. Процессы, связанные с промышленным получением железа, относятся к *чёрной металлургии*, получение всех остальных металлов — к *цветной металлургии*.

Выделяют три группы методов получения металлов.

- пирометаллургия (восстановление при высокой температуре в отсутствие воды);
- гидрометаллургия (восстановление из растворов солей);
- электрометаллургия (восстановление при помощи электрического тока).

**Пирометаллургия** является наиболее распространённым методом. Она включает операции перевода металла из руды в оксид и восстановление металла.

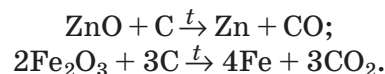
Например, если металл содержится в руде виде сульфидов или карбонатов, то перевод металла в оксид осуществляется в результате обжига сульфидов или карбонатов:



Образующийся при обжиге сульфидов оксид серы(IV) является сырьем для производства серной кислоты.

Далее металл восстанавливают. В качестве восстановителей используются углерод (кокс), оксид углерода (II), водород, алюминий, реже — кремний, магний.

Кокс является самым дешёвым восстановителем, его используют в промышленности для получения таких металлов, как железо, цинк, медь, свинец, кобальт, никель:

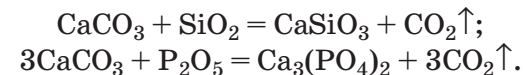


**Получение железа.** Железо восстанавливают из оксидов в *доменной печи*, в которую слоями засыпают железную руду и кокс. Печь снизу продувают горячим воздухом. При этом углерод кокса, частично окисляясь, образует оксид углерода(II).

Восстановленное расплавленное железо собирается в нижней части печи, где температура достигает 1800 °С. В условиях доменного процесса в присутствии кокса расплав железа растворяет углерод. Образуется сплав, содержащий до 4,3 % углерода. Этот сплав называется *чугуном*. Чугун содержит также кремний (1,25—4 %), серу и фосфор (менее 1 %). Чугун используется для получения различных металлоизделий, в основном методом литья. Но основная масса чугуна используется для передела в *сталь* — важнейший сплав железа, основной конструкционный материал для машиностроения.

Основная цель процесса передела чугуна в сталь — снижение содержания углерода (до 0,1—1,7 %), а также таких примесей, как кремний (до 0,6 %), фосфор и сера (до 0,05 %). Процесс осуществляют в конвертерах и мартеновских печах.

Конвертер для получения стали представляет собой грушевидный сосуд, облицованный изнутри огнеупорным кирпичом. В него загружают жидкий чугун, который затем продувают кислородом. При этом углерод, кремний, фосфор, сера окисляются до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$ . Оксиды углерода и серы улетучиваются, оксиды кремния и фосфора взаимодействуют с известняком, входящим в состав облицовки конвертера:



Продукты превращений примесей образуют жидкий слой *шлака* над поверхностью расплавленной стали.

В мартеновскую печь можно загружать твёрдый чугун и металлический лом. Для связывания примесей в шлак

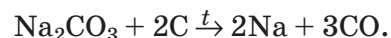
добавляют флюс, в основном на основе известняка. Печь нагревают газовым пламенем. Существуют также электрические печи для выплавки стали.

Ежегодно в мире производится примерно 700 млн тонн сплавов на основе железа. Они используются как основные конструкционные материалы в машиностроении.

Производство других металлов осуществляется в гораздо меньших масштабах.

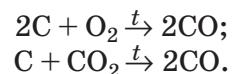
### Интересно знать!

При не очень высоких температурах (до 500 °С) углерод обладает сравнительно низкой восстановительной способностью. При более высоких температурах восстановительная способность резко возрастает, и углерод способен восстанавливать практически все металлы, даже щелочные:

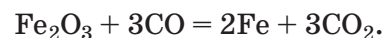


Протекание этой реакции можно объяснить тем, что при высокой температуре образуется очень устойчивая молекула СО (прочность связи в этой молекуле даже выше, чем в молекуле азота).

Интересно, что при получении железа основным восстановителем является не углерод, а оксид углерода(II), который образуется в печи за счёт частичного окисления кокса, для чего печь продувают воздухом:

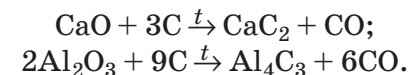


Затем оксид углерода(II) восстанавливает металл:



Рассматривая такой способ получения металлов, следует учитывать, что образующийся металл может сам реагировать с углеродом, образуя карбид (соединение металла с углеродом). Карбиды активных металлов (например,  $\text{CaC}_2$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) термически очень устойчивы. Поэтому про-

цессы взаимодействия оксидов кальция и алюминия с углеродом протекают следующим образом:

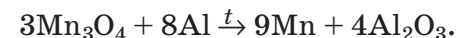


В связи с образованием карбидов, многие металлы, в частности магний и алюминий, нельзя получить путём восстановления оксидом углерода(II).

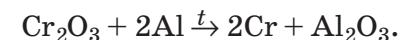
В качестве восстановителя при пирометаллургическом получении металлов широко используется алюминий. Способ получения металлов путём восстановления их алюминием называется *алюмотермией*. Благодаря высокой устойчивости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью алюминия можно восстановить из оксидов многие металлы. Алюмотермию применяют в производстве марганца, хрома, ванадия, вольфрама.

### Пример. Получение марганца и хрома.

*Марганец* входит в состав стали многих марок, сплавов цветных металлов, используется в качестве защитного покрытия. Сырьём для его получения служит оксид  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , образующийся в результате прокаливания природных оксидов марганца при 1000—1100 °С. Марганец из оксида восстанавливают алюминием:



Основные области применения *хрома* — изготовление нержавеющей стали; кислотоупорных, жаростойких, твёрдых сплавов; нагревательных элементов; покрытий, защищающих сталь от коррозии. Сплав железа с хромом — феррохром получают восстановлением хромита углём. Для получения чистого хрома сначала получают  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который затем восстанавливают алюминием:



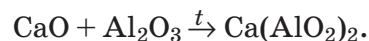
### Интересно знать!

Реакция между алюминием и оксидами металлов сопровождается выделением большого количества тепла, при этом развивается температура свыше 1000 °С, поэтому такую реакцию можно использовать для сварки металлов. Смесь, состоящая из 25 % Al и 75 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по массе, называется *термитом*. Она применяется для сварки рельсов и других стальных изделий.

Благодаря высокой устойчивости образующегося при алюмотермии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью алюминия можно восстановить из оксида даже такой активный металл, как кальций:



Обратите внимание, что в этой реакции вместо оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется алюминат кальция Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Это объясняется тем, что получающийся в ходе реакции оксид алюминия сразу же реагирует с оксидом активного металла — CaO:

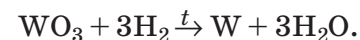


Изучая реакции металлов с растворами солей, вы узнали, что более активный металл (расположенный левее в ряду активности) вытесняет менее активный из раствора соли. Как же алюминию удаётся вытеснить кальций из CaO? Легко заметить, что рассмотренная реакция протекает не в водном растворе, а при взаимодействии твёрдых веществ. В то же время ряд активности металлов позволяет определить направление протекания реакций между металлом и **раствором** соли. Возможность протекания реакций между твёрдыми веществами определяется другими факторами: устойчивостью образующегося оксида и летучестью получающегося металла. Как было сказано выше, оксид алюминия — очень устойчивое вещество, поэтому алюминием можно восстановить практически лю-

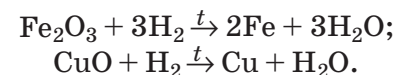
бой металл из оксида. Другой активный металл — калий получают вытеснением его из расплава хлорида калия металлическим натрием. Реакция протекает благодаря высокой летучести калия.

В качестве восстановителей могут использоваться и другие металлы (магний, натрий). В целом метод получения металлов путём восстановления другим металлом называется *металлотермией*.

Некоторые металлы получают восстановлением из оксидов водородом:



Восстановление водородом используется для получения особо чистых металлов, а также в лаборатории:



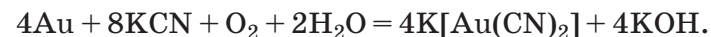
Активные металлы (щелочные, щёлочноземельные, магний, алюминий) нельзя получить путём восстановления водородом.

Процессы, связанные с выделением металлов из растворов и водных суспензий, называются **гидрометаллургическими**. С помощью гидрометаллургии металлы восстанавливают из растворов их соединений.

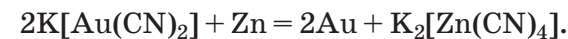
Гидрометаллургические методы используются также для обогащения руд и извлечения металлов из бедных руд.

### Пример. Производство золота.

Из руды золото извлекают раствором цианида калия в присутствии кислорода воздуха:



Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:





Металлургические процессы, связанные с использованием электролиза, называются **электрометаллургическими**. Электрометаллургические процессы используются при получении щелочных, щёлочноземельных металлов и алюминия путём электролиза, а также для электролитической очистки таких металлов, как медь, цинк, никель. Как было сказано выше, получение активных металлов (щелочных, щёлочноземельных, магния, алюминия) пиро- или гидрометаллургическими методами либо вообще невозможно, либо сопряжено рядом трудностей. Это неудивительно, ведь активные металлы легко вступают в различные химические реакции, образуя сложные вещества. Обратное превращение — получение активного металла из сложного вещества — осуществить крайне трудно! Поэтому для получения таких металлов в качестве восстановителя используют самый сильный восстановитель (как, впрочем, и окислитель) — электрический ток. Щелочные, щёлочноземельные металлы и магний получают электролизом расплавов солей и гидроксидов (NaOH, KOH). Алюминий также получают электролизом расплава смеси  $Al_2O_3$  и криолита  $Na_3AlF_6$ . Подробнее об электролизе можно прочитать далее.

### Вопросы и задания

1. В каком виде металлы встречаются в природе? Приведите примеры важнейших минералов железа, меди, цинка, хрома, марганца, свинца.
2. Почему щелочные металлы не встречаются в природе в виде простых веществ? Как их получают в промышленности и где они применяются?
3. Какие методы получения металлов вы знаете?
4. Перечислите основные этапы переработки железных руд в сталь. Напишите уравнения протекающих при этом реакций.
5. Рассчитайте массу железной руды, содержащей 86 % магнетита, необходимую для выплавки 300 т чугуна, если производственные потери составляют 6 %. Содержание железа в чугуне 97,8 %.
6. В состав цинковой руды входят цинковая обманка  $ZnS$  и пустая порода. Массовая доля цинка в руде равна 53,6 %. Определите массовую долю цинковой обманки в этой руде.

7. Одним из минералов марганца является браунит —  $Mn_2O_3$ . Напишите уравнения реакций, протекающих в процессе получения марганца из браунита.

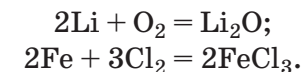
8. Рассчитайте массовые доли железа и хрома в феррохроме, который образуется в результате восстановления хромита углем. Напишите уравнение протекающей реакции.

## § 30. Борьба противоположностей. Взаимодействие металлов с неметаллами и другими веществами

Для атомов металлов характерна отдача электронов, поэтому простые вещества металлов могут проявлять только восстановительные свойства. В соединениях металлы имеют только положительные степени окисления.

Химическая активность металлов сильно различается. Наиболее активными являются щелочные металлы (сильные восстановители), наименьшая активность — у благородных металлов.

Среди химических свойств металлов в первую очередь рассмотрим их взаимодействие с неметаллами. Поскольку атомы металлов любят отдавать электроны, а неметаллов, наоборот, принимать, то логично, что металлы взаимодействуют с неметаллами. При этом металлы являются восстановителями (отдают электроны), а неметаллы — окислителями (принимают электроны). В результате взаимодействия с *неметаллами* (кислород, водород, азот, фосфор, сера, галогены, углерод, кремний) металлы образуют оксиды, гидриды, нитриды, фосфиды, сульфиды, галогениды, карбиды и силициды соответственно:

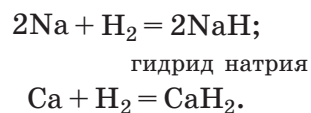


Возможность взаимодействия определяется соотношением активностей металла и неметалла. Например, щелочные металлы, будучи сильными восстановителями, реа-

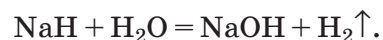
гируют со всеми неметаллами (даже с таким слабым окислителем, как водород), а платина — только с самым сильным окислителем — фтором.

**Пример. Взаимодействие металлов с водородом.**

Водород является слабым окислителем, поэтому с ним взаимодействуют только активные металлы (щелочные, щёлочноземельные и магний), в результате образуются гидриды. Например, при пропускании водорода над нагретым натрием или кальцием протекают реакции:

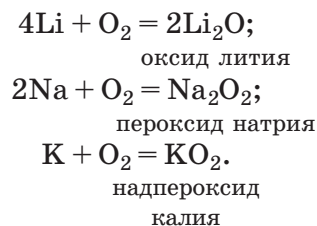


Гидриды активных металлов — твёрдые, солеподобные вещества, имеющие ионное строение ( $\text{Na}^+\text{H}^-$ , сравните с  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ), степень окисления водорода в них равна  $-1$ . В отличие от галогенидов гидриды активных металлов легко разлагаются водой:



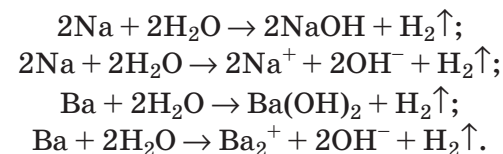
**Интересно знать!**

Щелочные металлы активно реагируют с кислородом воздуха. Состав продуктов сгорания в кислороде различается для отдельных щелочных металлов. Литий при окислении образует оксид, тогда как натрий — пероксид, калий — надпероксид:



Помимо неметаллов металлы взаимодействуют и с другими веществами. Многие из них реагируют с *водой*.

При обычных условиях с водой взаимодействуют только щелочные металлы (металлы IA группы) и щёлочноземельные (металлы IIA группы, кроме Be и Mg), при этом образуются щёлочь и водород. Если добавить достаточное количество воды, то вся образующаяся щёлочь растворяется (образуется водный раствор щёлочи):



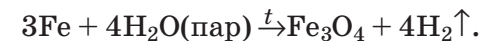
С увеличением активности металла реакция идёт всё более бурно. Так, реакция Ca с холодной водой протекает медленно, в то время как K и особенно Rb и Cs взаимодействуют с водой со взрывом.

**Интересно знать!**

Алюминий является достаточно активным металлом и не взаимодействует при обычных условиях с водой лишь потому, что его поверхность покрыта тонкой плёнкой оксида, обладающей очень сильным защитным действием. Алюминий, с поверхности которого удалена оксидная плёнка, энергично взаимодействует с водой с образованием нерастворимого в воде амфотерного гидроксида и выделением водорода:



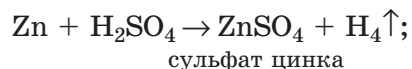
Железо при обычных условиях не реагирует с водой. В этом легко убедиться, если опустить в воду железный гвоздь. Однако при действии водяного пара на раскалённое железо образуются оксид железа(II,III) и водород:



Очевидно, что гидроксид железа в таких условиях образоваться не может, поскольку он разлагается при нагревании на оксид железа и воду.

Для многих металлов характерно взаимодействие с кислотами.

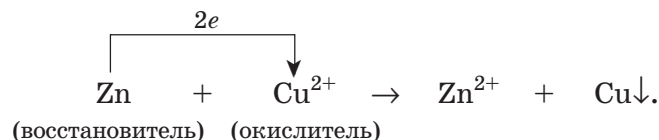
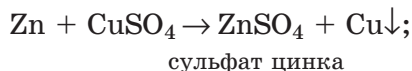
С растворами кислот реагируют металлы, расположенные в ряду активности *перед водородом*. При этом протекают окислительно-восстановительные реакции: ионы водорода выступают в роли окислителя, а металл является восстановителем. В результате образуется соль и водород:



Металлы, расположенные в ряду активности за водородом, с кислотами не реагируют:



Активные металлы вытесняют менее активные металлы из растворов солей:



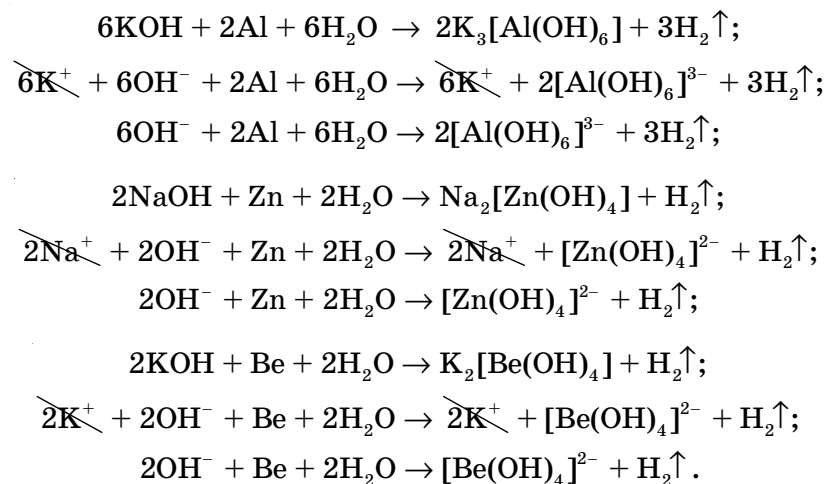
Как и в случае взаимодействия металлов с кислотами, данная реакция является окислительно-восстановительной. В роли окислителя выступают ионы металла, входящего в состав соли ( $\text{Cu}^{2+}$ ), а простое вещество ( $\text{Zn}$ ) является восстановителем. Так как окислительная способность ионов металлов увеличивается в ряду активности слева

направо, то ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (находятся правее) могут окислять  $\text{Zn}$ , но не наоборот!

Чаще всего на практике металлами средней активности ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ) восстанавливают из солей малоактивные металлы ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и др.). Однако можно использовать и другие комбинации. Например, восстановить ионы серебра медью, или ионы  $\text{Fe}^{2+}$  магнием:



Некоторые металлы, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства ( $\text{Be}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Al}$ ) реагируют с растворами щелочей. При этом образуется комплексная соль и выделяется водород:



Таким образом, Be, Zn и Al растворяются как в кислотах, так и в щелочах. Нерастворимые в воде основания с Be, Zn и Al не реагируют!

### Вопросы и задания

1. Перечислите основные химические свойства металлов.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка с серой; лития, натрия и калия с кислородом и водородом; магния с фосфором; лития с азотом; железа с хлором.
3. Как связана способность металлов растворяться в кислотах с их положением в ряду активности? Будут ли взаимодействовать с соляной кислотой алюминий, железо, никель, медь? Для случаев взаимодействия напишите уравнения реакций.
4. Известен эффектный химический опыт — «превращение медной монеты в серебряную». Для этого медную монету помещают в раствор нитрата ртути(II). Поверхность монеты действительно становится серебряной. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение протекающей реакции.

## § 31. Составим «портрет» химического элемента по свойствам его оксида и гидроксида. Амфотерные оксиды и гидроксиды

В данном разделе мы рассматриваем свойства металлов. Вы уже изучили их физические и химические свойства, увидели разницу между металлами и неметаллами. Но есть ещё один признак, по которому можно отнести химический элемент к металлам и неметаллам. Это свойства его оксидов.

Солеобразующие оксиды, которые реагируют с кислотами, называются основными оксидами (им соответствуют основания); оксиды, взаимодействующие с основаниями, — кислотными оксидами (им соответствуют кислоты).

Основными оксидами являются оксиды металлов —  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CrO}$  и др.

Типичные кислотные оксиды в основном оксиды неметаллов —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. В то же время металлы в высших степенях окисления образуют и кислотные оксиды —  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

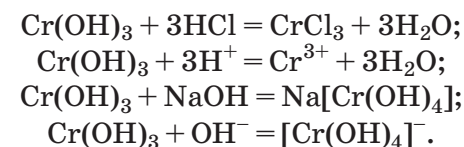
Существуют также амфотерные оксиды, которые реагируют и с кислотами, и со щелочами. Амфотерные оксиды образуют только металлы —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$  и др. Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Таким образом, металлы могут образовывать кислотные, основные и амфотерные оксиды. Причём для поливалентных металлов наблюдается следующая закономерность: с увеличением степени окисления элемента усиливается кислотный характер оксида (см. параграф «Характерные степени окисления металлов»).

### Пример. Оксиды хрома.

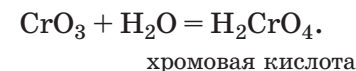
Оксид хрома(II)  $\text{CrO}$  является основным оксидом, ему соответствует гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , который растворяется в кислотах и не реагирует со щелочами, то есть представляет собой основание.

Оксиду хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответствует гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , который растворяется и в кислотах, и в щелочах:



Таким образом,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — амфотерный гидроксид.

Высший оксид хрома  $\text{CrO}_3$  — типичный кислотный оксид, он взаимодействует с водой, образуя хромовую кислоту:



Подобная закономерность проявляется и в случае других поливалентных  $d$ -элементов. Она справедлива не только для переходных металлов, но и для всех элементов, проявляющих различные степени окисления в своих соединениях. Например, оксидам серы  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  соответ-

ствуют кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сернистая кислота является слабой, серная — сильной.

Для элементов главных подгрупп наблюдается ещё одна закономерность: кислотные свойства оксидов и гидроксидов увеличиваются в периоде слева направо и в группе снизу вверх. Отметим, что такой же закономерности подчиняется изменение неметаллических свойств элементов. Логично, что основные свойства оксидов и гидроксидов, а также металлические свойства элементов, наоборот, возрастают в периоде справа налево и в группе сверху вниз (рис. 43).

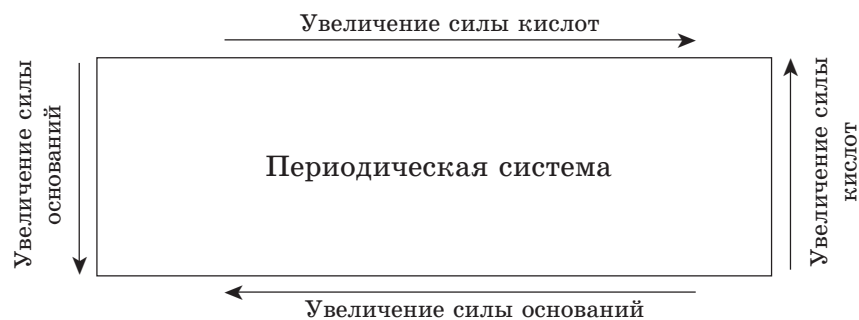


Рис. 43. Изменение силы оснований и кислородсодержащих кислот в группах и периодах

**Пример.** Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов элементов третьего периода.

Согласно приведённым правилам можно предсказать, что основные свойства гидроксидов будут уменьшаться в ряду  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Действительно,  $\text{NaOH}$  — сильное основание (щёлочь), в растворе полностью распадается на ионы, поэтому в ионных уравнениях его формулу следует записывать в ионном виде;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — слабое основание;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — амфотерный гидроксид, то есть помимо основных свойств  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проявляет и кислотные свойства. Следовательно, данный пример наглядно иллю-

стрирует уменьшение основных свойств и увеличение кислотных свойств гидроксидов в периоде слева направо.

Амфотерные оксиды проявляют химические свойства и основных, и кислотных оксидов. Аналогично амфотерные гидроксиды проявляют свойства и кислот, и оснований. Отметим, что с водой амфотерные оксиды не взаимодействуют.

Таким образом, мы можем сделать важные выводы о взаимосвязи положения химического элемента в периодической системе с характером и свойствами его оксидов и гидроксидов.

Солеобразующие оксиды неметаллов являются кислотными оксидами. Их гидроксиды — кислоты.

Наиболее активные металлы (щелочные, щёлочноземельные и магний) образуют только основные оксиды, их гидроксиды — щёлочи.

Амфотерные оксиды и гидроксиды известны для большинства остальных металлов, в этих соединениях атомы поливалентных металлов имеют промежуточные степени окисления.

Таким образом, зная положение химического элемента в периодической системе химических элементов, можно судить о характере его оксидов. Данные о степенях окисления элемента и характер оксида приводятся во многих изданиях периодической таблицы, поэтому важно понимать, что обозначает каждый знак и каждая цифра в периодической таблице.

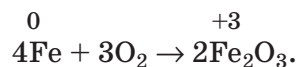
### Вопросы и задания

1. Какими свойствами — основными, кислотными, амфотерными — обладают оксиды и гидроксиды металлов? Приведите примеры.
2. Как связано положение химического элемента в периодической системе с характером образуемых им оксидов и гидроксидов?
3. Таллий (Tl) образует два оксида  $\text{Tl}_2\text{O}$  и  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Какой из них основной, а какой амфотерный?
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой и раствором  $\text{KOH}$ .



## § 32. Почему железо ржавеет, а золото — нет. Сравнение химической активности металлов. Ряд активности металлов

В химических реакциях простые вещества металлов могут быть только восстановителями. Рассмотрим, например, реакцию между железом и кислородом:

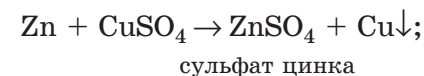


В этой реакции атомы железа отдают электроны (являются восстановителем). Очевидно, чем легче атомы металла отдают электроны, тем выше при прочих равных условиях его химическая активность. Способность отдавать электроны будет сильнее проявляться у атомов, имеющих большой радиус и малое число электронов на внешнем слое. Следовательно, для элементов главных подгрупп активность металлов будет увеличиваться в периоде справа налево и в группе сверху вниз (рис. 44).



Рис. 44. Изменение химической активности металлов в группах и периодах

Ионы металлов, входящие в состав сложных веществ (солей —  $\overset{+2}{\text{CuSO}_4}$ , оксидов —  $\overset{+1}{\text{Ag}_2\text{O}}$ ), наоборот, могут принимать электроны, то есть выступать в роли окислителей. Например, при взаимодействии цинка с раствором сульфата меди ионы меди принимают электроны, то есть выступают в роли окислителя:



Атомы активных металлов легко отдают электроны. Обратный процесс — присоединение электронов ионами активных металлов протекает трудно. Поэтому ионы активных металлов являются очень слабыми окислителями. Вспомните, что для восстановления активных металлов из солей в промышленности приходится использовать самый сильный восстановитель — электрический ток. Атомы малоактивных металлов (Cu, Ag, Au), наоборот, с трудом отдают свои электроны. Обратный процесс — присоединение электронов ионами малоактивных металлов протекает легко. Поэтому ионы малоактивных металлов проявляют заметные окислительные свойства.

С увеличением восстановительной способности металлов происходит уменьшение окислительной способности их катионов и наоборот. Изменение восстановительной способности металлов и окислительной способности соответствующих ионов в водном растворе представлена на рисунке 45.

Приведённый ряд называется рядом активности металлов. В этом ряду находится водород. Пользуясь рядом активности металлов, определяют возможность взаимодействия металлов с растворами кислот и солей.

← Увеличение восстановительной способности металлов

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>

→ Увеличение окислительной способности катионов

Рис. 45. Ряд активности металлов

### Примеры.

1. *Взаимодействие металлов с растворами кислот.* В растворах с кислотами реагируют металлы, расположенные в ряду активности *перед водородом*:

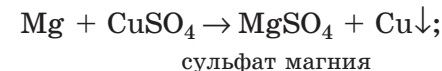


Металлы, расположенные в ряду активности за водородом, с кислотами не реагируют:



Почему кислоты реагируют только с теми металлами, которые находятся в ряду активности *перед водородом*? Для ответа на этот вопрос напомним, что в ряду активности ионы металлов расположены в порядке увеличения их окислительной способности в водном растворе. В этот ряд также помещают ионы водорода (H<sup>+</sup>). В реакциях металлов с кислотами в роли окислителя выступают ионы H<sup>+</sup>. Очевидно, что ионы водорода могут окислить только те металлы, ионы которых уступают по окислительным свойствам ионам H<sup>+</sup>, то есть металлы, расположенные в ряду активности перед H<sup>+</sup>. Например, железо реагирует с соляной кислотой, а медь с соляной кислотой не взаимодействует.

2. *Взаимодействие металлов с растворами солей.* Более активные металлы (расположенные в ряду активности левее) вытесняют менее активные металлы (расположенные в ряду активности правее) из растворов солей:



Как и в случае взаимодействия металлов с кислотами, данная реакция является окислительно-восстановительной. В роли окислителя выступают ионы металла, входящего в состав соли (Cu<sup>2+</sup>), а простое вещество (Mg) является восстановителем. Очевидно, что ионы меди могут окислить только те металлы, ионы которых уступают по окислительным свойствам ионам Cu<sup>2+</sup>, то есть металлы, расположенные в ряду активности перед Cu<sup>2+</sup>. Например, магний реагирует с раствором сульфата меди, а золото — нет:



Зная положение металла в ряду активности, можно предположить возможные способы его получения. Напомним, что получение металла сводится к его восстановлению из сложного вещества, при этом ионы получаемого металла выступают в роли окислителя. Ионы активных металлов являются очень слабыми окислителями, поэтому восстановить их из соединений крайне сложно. Например, ионам Ca<sup>2+</sup> по окислительной способности в водном растворе уступают лишь ионы, расположенные в ряду активности перед кальцием (это K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>). Казалось бы, Na и K можно использовать для получения Ca из растворов его солей. На самом деле, если бросить кусочек калия в раствор CaCl<sub>2</sub>, то начнётся бурная реакция калия с водой.

Таким образом, получить активные металлы путём восстановления «химическими восстановителями» весьма проблематично. Именно поэтому на практике для получения активных металлов (щелочных, щёлочноземельных, магния и алюминия) используют самый сильный восстановитель — электрический ток, и восстановление проводят не из водного раствора (образующийся металл активно реагирует с водой!), а из расплава. Для менее активных металлов число возможных способов получения существенно расширяется. Например, их можно получать в результате электролиза как из расплавов, так и из водных растворов. Можно также использовать химические восстановители (C, CO, H<sub>2</sub>, Al). Кроме того, малоактивные металлы можно восстанавливать из водных растворов солей более активными металлами (рис. 46).

### Н

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>
Электролиз расплавов солей и оксидов: $2\text{NaCl}_{\text{распл}} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$						Электролиз расплавов и растворов солей: $\text{CuCl}_{(\text{p-p})} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu} + \text{Cl}_2$ Восстановление химическими восстановителями: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \xrightarrow{t} 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t} 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4(\text{p-p}) + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$						Все перечисленные методы, а также разложение соединений при нагревании или выделение из смеси физическими методами (когда металл встречается в природе в свободном состоянии): $2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2$				

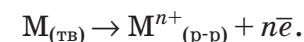
Рис. 46. Возможные способы получения металла в зависимости от его положения в ряду активности

### Интересно знать!

Ряд активности металлов показывает изменение восстановительной способности металлов и окислительной способности соответствующих ионов в **водных растворах**.

Для процессов, протекающих не в водных растворах, относительная реакционная способность металлов может оказаться другой. Приведём примеры.

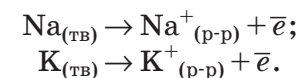
1. Литий (Li) в ряду активности располагается левее K и Na. Это кажется странным, ведь радиусы атомов K и Na больше, чем радиус атома Li, поэтому атомы K и Na должны легче отдавать электрон, чем атом лития. Действительно, натрий и калий активнее, чем литий, взаимодействуют с водой, быстрее окисляются на воздухе, их соединения более устойчивы, чем соответствующие соединения лития (так, гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании, а гидроксиды и карбонаты натрия и калия плавятся без разложения). Тем не менее согласно ряду активности для реакций, протекающих в водных растворах, восстановительная способность лития выше, чем натрия и калия. Объясняется это тем, что при сравнении металлов в ряду активности за меру химической активности металла принимается энергия процесса окисления металла с образованием его катионов в водном растворе:



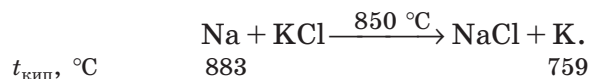
Чем больше выделяется энергии в таком процессе, тем левее располагается металл в ряду активности. Приведённый процесс кроме отдачи электронов атомами металла включает также разрушение кристаллической структуры металла и гидратацию его ионов. Энергия гидратации ионов Li<sup>+</sup>, имеющих малые размеры, выше, чем ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>. Поэтому, несмотря на то что свободные атомы натрия и калия легче отдают электрон, чем атом лития, суммарный выигрыш в энергии для процесса



оказывается большим, чем для процессов



2. Калий можно получить в результате взаимодействия расплавленного хлорида калия с натрием:



Казалось бы, такая реакция не должна протекать, поскольку натрий находится в ряду активности правее калия. Напомним ещё раз, что ряд активности показывает изменение восстановительной способности металлов для реакций, протекающих в водных растворах при температуре 25 °С. Рассмотренная реакция протекает не в водном растворе. Возможность её протекания объясняется тем, что калий более летуч, чем натрий, и при нагревании удаляется из реакционной смеси. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие данной реакции смещается вправо.

### Вопросы и задания

1. Как, используя данные ряда активности металлов, определить, возможно ли растворение металла в кислоте?
2. Какие металлы наиболее устойчивы в свободном виде и почему?
3. Почему, несмотря на более высокую химическую активность, калий и натрий расположены в ряду активности правее лития?
4. В промышленности калий получают восстановлением из расплава хлорида калия металлическим натрием, хотя в ряду активности калий расположен левее натрия. Чем объясняется это явление?

**Лабораторный опыт.** Вытеснение металлов из растворов их солей более активными металлами.

Для наблюдения сравнительной активности металлов можно использовать следующие пары «металл — раствор соли»: цинк — медный купорос; железо — медный купорос; алюминий — медный купорос (можно использовать алюминиевую ложку, только реакция идёт довольно медленно); медь — нитрат серебра. Возможны и другие варианты.

## § 33. Коррозия железа. Почему оцинкованное ведро не ржавеет

Многие металлы устойчивы на воздухе. Это обусловлено либо низкой химической активностью металла (медь и благородные металлы), либо существованием на поверхности металла очень тонкой плёнки из оксида металла (алюминий, цинк, титан, хром). Такая плёнка может защищать металл от воздействия окружающей среды (рис. 47).

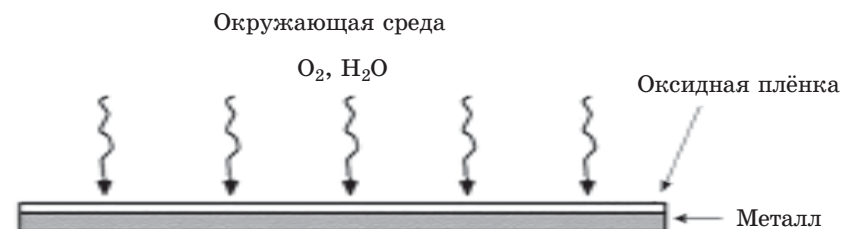


Рис. 47. Оксидная плёнка защищает металл от воздействия окружающей среды

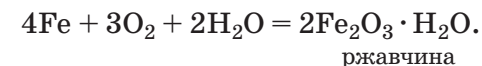


Рис. 48. Самородок золота

Золото — благородный (химически очень инертный) металл, поэтому золото не взаимодействует с веществами, входящими в состав воздуха (рис. 48).

Алюминий — достаточно активный металл, но его поверхность покрыта тонкой оксидной плёнкой, которая защищает алюминий от воздействия окружающей среды.

Оксидная плёнка на поверхности железа обладает невысокими защитными свойствами, поэтому во влажном воздухе железо постепенно окисляется:



Слой ржавчины рыхлый и не защищает железо от дальнейшего окисления, поэтому разрушение металла идёт дальше (рис. 49).

Процесс разрушения металла под воздействием факторов окружающей среды называется **коррозией**. Несмотря на то что скорость коррозии обычно мала, ежегодно из-за неё теряются огромные количества металла.

Какие существуют способы защиты от коррозии? Одним из методов является создание защитных покрытий на основе лаков и красок. Часто для защиты железа от коррозии его покрывают слоем из другого металла (хрома, никеля, цинка, олова). Оказывается, цинковое покрытие защищает железо от коррозии даже в том случае, когда покрытие частично разрушено. Объясняется это тем, что цинк, являясь более активным металлом, должен реагировать с окружающей средой в первую очередь, и только после этого начинает корродировать железо. В результате окисления цинка его поверхность приобретает отрицательный заряд, а поверхность железа — положительный (рис. 50).

Очевидно, склонность расположенных на поверхности атомов железа к отдаче электронов (окислению) в результате контакта с цинком значительно уменьшится (ведь поверхность железа приобретет положительный заряд, и поэтому, наоборот, будет стремиться принимать электроны — восстанавливаться). Казалось бы, отрицательно заряжен-

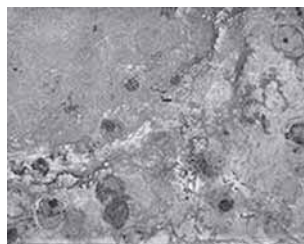


Рис. 49. Образование ржавчины

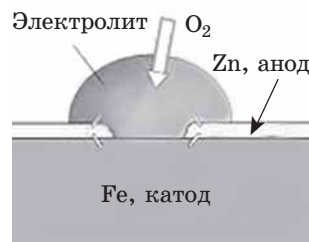


Рис. 50. Частично разрушенное покрытие из цинка всё равно защищает железо от коррозии

ное покрытие из цинка в таких условиях должно очень быстро окислиться (разрушиться). Однако цинк также будет корродировать очень медленно, поскольку поверхность цинка покрыта защитной оксидной плёнкой.

Таким образом, контакт железа с более активным металлом (расположенным в ряду активности перед железом) приводит к замедлению коррозии. Наоборот, контакт железа с менее активным металлом ускоряет коррозию железа. Например, при изготовлении консервных банок используют железо, покрытое слоем олова. При разрушении защитного слоя железо очень быстро корродирует (рис. 51).

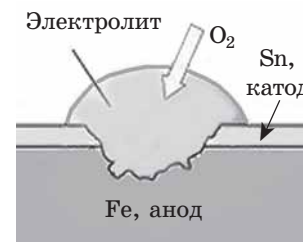


Рис. 51. Разрушение консервной банки

### Вопросы и задания

1. Почему золото и серебро встречаются в природе в основном в виде простых веществ?
2. Почему алюминий, несмотря на высокую химическую активность, устойчив на воздухе?
3. Почему старое оцинкованное ведро долго остаётся целым, а консервная банка очень быстро ржавеет?

**Лабораторный опыт.** *Коррозия железного гвоздя в различных условиях.*

В пробирки поместите по гвоздю. В первую налейте обычную водопроводную воду, во вторую — прокипячённую воду доверху, закройте пробирку пробкой. В третьей пробирке гвоздь обмотайте медной проволокой. На дно четвёртой пробирки опустите кусочек цинка и сверху поместите гвоздь остриём на этот кусочек. В третью и четвёртую пробирку налейте воды. Результат наблюдайте на следующем занятии. Объясните наблюдаемые явления.

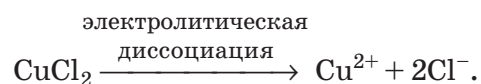


### § 34. Электрический ток — самый чистый химический реагент. Электролиз расплавов и растворов солей

Проведём следующий опыт. Поместим в раствор хлорида меди(II) две металлические пластинки, подключённые к источнику постоянного тока (такие пластинки называются электродами). В результате будут наблюдаться следующие явления:

- электрод, заряженный отрицательно (катод), будет постепенно покрываться красным налётом меди;
- на электроде, заряженном положительно (анод), начнут образовываться пузырьки газа — хлора (рис. 52).

Объясняется это следующим образом. В растворе хлорид меди(II), как и другие соли, распадается на ионы:



То есть в растворе хлорида меди(II) нет частиц  $\text{CuCl}_2$ , а имеются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ . При включении электрического тока положительно заряженные **катионы** меди будут двигаться к отрицательно заряженному электроду — **катоде**. Достигнув катода, ионы меди будут принимать электроны, превращаясь в атомы меди:



Отрицательно заряженные **анионы** хлора будут двигаться к положительно заряженному электроду — **аноду**.

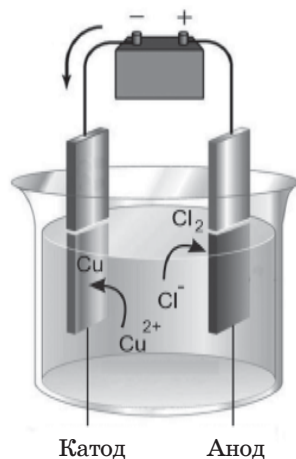
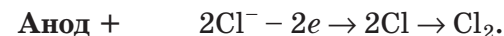
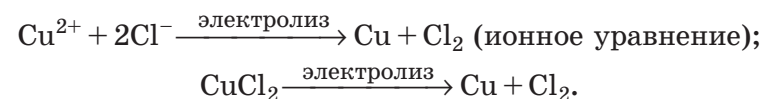


Рис. 52. Электролиз раствора хлорида меди(II)

Достигнув анода, ионы хлора будут отдавать электроны, превращаясь в атомы хлора, а затем в молекулы  $\text{Cl}_2$ :



Сложим записанные уравнения реакций и получим ионное уравнение реакции, протекающей при пропускании электрического тока через раствор хлорида меди(II):



Такой процесс называется *электролизом*. Обратите внимание, что при растворении  $\text{CuCl}_2$  в воде  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}_2$  не образуются, а получается обычный раствор  $\text{CuCl}_2$  в воде (вода, в которой «плавают» ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ ). Образование  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}_2$  происходит только при пропускании через раствор электрического тока. То есть не следует путать процессы электролиза и электролитической диссоциации!

Электрический ток проводят не только растворы электролитов, но также расплавленные соли, щёлочи и оксиды металлов. Процессы, протекающие при пропускании электрического тока через расплавленные вещества, называются электролизом расплавов.

**Составление уравнений электролиза расплавов.** Мы рассмотрим только два случая.

1. Электролиз расплавленных солей галогеноводородных кислот  $\text{M}\Gamma_n$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  и т. д.).

На катоде образуется металл  $\text{M}$  (вспомните, как при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  катод покрывался слоем меди):



На аноде образуется галоген  $\Gamma_2$  ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т. д.):



**Суммарное уравнение**  $\text{M}\Gamma_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{M} + \Gamma_2$  (с целью упрощения приведено для двухвалентного металла).

2. Электролиз расплавленных щелочей MOH (NaOH, KOH и т.д.).

На катоде образуется металл M:



На аноде образуются кислород и вода:



Электролизом расплавов можно получать даже наиболее активные металлы (Li, K, Na, Ca и т.д.) и неметаллы (даже F<sub>2</sub>).

Примеры процессов, которые используются в промышленности:

1. Щелочные, щёлочноземельные металлы и магний получают электролизом расплавов солей и гидроксидов (NaOH, KOH):



Обратите внимание, что самопроизвольно подобные реакции протекать не могут. Наоборот, щелочные и щёлочноземельные металлы активно соединяются с галогенами и кислородом (следовательно, при обычных условиях должны протекать обратные реакции). Таким образом, в процессах электролиза для осуществления невозможных при обычных условиях реакций используется энергия электрического тока.

2. Алюминий получают электролизом расплава смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и криолита Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>:



**Составление уравнений электролиза растворов.** При электролизе водных растворов в реакции могут участвовать не только ионы электролита, но и молекулы воды.

В зависимости от активности металла на катоде будут протекать следующие реакции:

														Н				
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Pt	Au		
Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>		
2H <sub>2</sub> O + 2e → → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>						Одновременно: 2H <sub>2</sub> O + 2e → → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> и M <sup>n+</sup> + ne → M						Только M <sup>n+</sup> + ne → M						

Труднее всего восстановить наиболее активные металлы, потому что вместо них происходит восстановление воды из раствора. Восстановление металлов средней активности (Fe, Ni) происходит примерно с такой же вероятностью, как и восстановление воды, поэтому если металл расположен в ряду активности между Al и H, то на катоде происходят одновременно две реакции — образование водорода и выделение металла. Восстановление малоактивных металлов происходит намного легче, чем восстановление воды, поэтому если металл располагается в ряду активности за H, то на катоде выделяется только металл.

### Примеры.

1. Электролиз раствора CuCl<sub>2</sub>.

Медь располагается в ряду активности за водородом, поэтому на катоде будет выделяться медь:



На аноде будут образовываться молекулы Cl<sub>2</sub>:

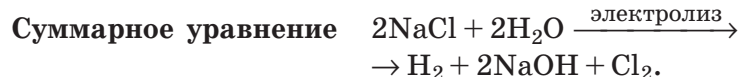


## 2. Электролиз раствора NaCl.

Na располагается в ряду активности перед алюминием, поэтому на катоде будет выделяться не Na, а H<sub>2</sub>:

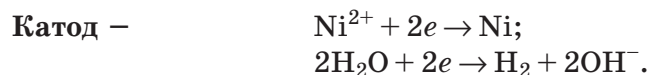


На аноде будут образовываться молекулы Cl<sub>2</sub>:



## 3. Электролиз раствора NiCl<sub>2</sub>.

Никель располагается в ряду активности между алюминием и водородом, поэтому на катоде происходит одновременно две реакции — и образование водорода, и выделение никеля:



На аноде будут образовываться молекулы Cl<sub>2</sub>:



Одновременно протекают две реакции:



Можно сделать вывод, что электролизом водных растворов нельзя получить металлы, расположенные в ряду активности до Al включительно, так как в этом случае вместо металла на катоде будет выделяться водород.

В зависимости от природы **аниона** на аноде будут протекать следующие реакции:

I <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2Γ <sup>-</sup> - 2e → 2Γ → Γ <sub>2</sub>			4OH <sup>-</sup> - 4e → → O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> O - 4e → O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>				

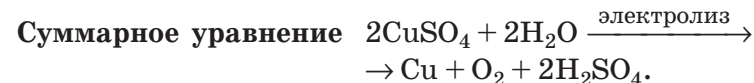
## Примеры.

### 1. Электролиз раствора CuSO<sub>4</sub>.

Медь располагается в ряду активности за водородом, поэтому на катоде будет выделяться медь:



На аноде будут образовываться молекулы O<sub>2</sub>:



### 2. Электролиз раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na располагается в ряду активности перед алюминием, поэтому на катоде будет выделяться не Na, а H<sub>2</sub>:



На аноде будут образовываться молекулы O<sub>2</sub>:

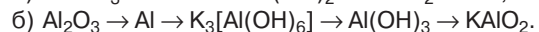


В данном случае под действием электрического тока происходит разложение воды, а соль нужна лишь для увеличения электропроводности раствора (напомним, что чистая вода очень плохо проводит электрический ток). Такой же процесс (разложение воды) будет протекать при электролизе растворов фторидов, сульфатов, нитратов, фосфатов и карбонатов активных металлов (расположенных в ряду активности до Al включительно), растворов HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и растворов щелочей.

Обратите внимание, что электролизом водных растворов нельзя получить F<sub>2</sub>, так как в этом случае на аноде будет выделяться кислород!

## Вопросы и задания

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Для реакций, протекающих в водных растворах, приведите ионные уравнения.

2. Как получают алюминий в промышленности? Почему его называют крылатым металлом?

3. Цинковую пластинку массой 20 г погрузили в раствор нитрата свинца(II) ( $m(\text{раствора}) = 165,5 \text{ г}$ ;  $\omega(\text{Pb(NO}_3)_2) = 20 \%$ ). После извлечения пластинки из раствора её масса оказалась на 35,5 % больше массы исходной пластинки. Определите состав пластинки и состав раствора после извлечения пластинки в массовых долях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вы изучили курс общей и неорганической химии. Теперь у вас есть представления о том, что наука о веществах и их превращениях базируется на чётких понятиях и законах.

Основа веществ — химические соединения, образованные атомами, связанными химическими связями и силами межмолекулярного взаимодействия.

Атомы настолько малы, что по отдельности ими оперировать невозможно, поэтому в химических расчётах вместо массы отдельных атомов используется молярная масса. Молярная масса — масса одного моля вещества, то есть порции вещества, содержащей число структурных элементов, равное постоянной Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ). Моль — единица количества вещества, физической величины, являющейся мерой числа структурных элементов вещества. Для измерения количества вещества в газообразном состоянии наряду с молярной массой используется молярный объём (закон Авогадро).

Атомы, из которых состоят химические соединения, характеризуются значениями заряда ядер, что указывает на их принадлежность к определённому химическому элементу. Положительный заряд ядра атома компенсируется отрицательным зарядом электронной оболочки, включающей число электронов, равное заряду ядра.

Химические свойства атома, то есть свойство отдавать либо принимать электроны, зависят от числа электронов на внешних электронных оболочках атомов. Закономерности формирования электронной структуры атомов химических элементов находятся в соответствии с периодическим законом Д. И. Менделеева, согласно которому с увеличением заряда ядер электронные конфигурации внешних электронных оболочек атомов химических элементов периодически повторяются. Соответственно периодически повторяются формы и свойства соединений, образуемых химическими элементами.

Если для атомов данного элемента характерна отдача электронов, этот элемент относится к металлам. Металлы характеризуются хорошо известными вам свойствами простых веществ. Оксиды металлов проявляют основные или амфотерные свойства. Гидроксиды металлов в большинстве своём представляют собой основания (щёлочи и нерастворимые основания) и амфотерные гидроксиды.

Для атомов неметаллов свойственно присоединение электронов. Оксиды неметаллов кислотные, гидроксиды — кислоты.

Взаимодействие между собой веществ, относящихся к ветвям металлов и неметаллов, приводит к солям.

Растворимые соли в водных растворах диссоциируют, распадаясь на катионы и анионы, из которых они образованы. Свойство диссоциировать в водных растворах присуще химическим соединениям, образованным посредством ионных и ковалентных полярных связей. Этим свойством помимо солей обладают щёлочи и кислоты.

Основные закономерности химических реакций, протекающих в растворах электролитов, определяются природой ионов, на которые распадаются (диссоциируют) электролиты под действием полярных молекул воды. Общность свойств кислот объясняется наличием в их растворах ионов  $H^+$ , в растворах щелочей обязательно присутствуют ионы  $OH^-$ . В целом теория электролитической диссоциации хорошо объясняет многие химические свойства неорганических соединений.

Ещё более общей теорией, объясняющей строение и свойства химических соединений, является теория химического строения.

От строения химического соединения — порядка соединения атомов в структуре, типа химической связи, взаимного влияния атомов, их пространственного расположения друг относительно друга — зависят свойства данного соединения. Вопросы химического строения являются одинаково важными как для органической, так и для неорганической

химии. Если органические соединения в основном имеют молекулярное строение, то неорганическая химия в большей степени — царство немолекулярных структур.

В молекулах органических соединений атомы связаны ковалентными неполярными либо малополярными связями, которые не могут подвергаться электролитической диссоциации под действием полярных молекул растворителя. Способность к электролитической диссоциации имеется у веществ, в которых атомы связаны ковалентной полярной или ионной связью. Для этого атомы, образующие связь, должны сильно различаться значениями своих электроотрицательностей. Как правило, это наблюдается для неорганических соединений, в состав которых входят различные по свойствам элементы.

Неорганические соединения, как и органические, могут быть образованы за счёт неполярных и малополярных ковалентных связей. При этом атомы могут объединяться как в молекулы ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ), так и в кристаллы атомного типа (алмаз, кварц). Такие вещества, конечно, не являются электролитами и обладают особыми свойствами.

Различные принципы формирования структур молекулярного, ионного, атомного и металлического типа определяют реакционную способность соответствующих соединений и особенности протекания химических реакций с их участием. Из материалов данного пособия вы узнали только самые общие принципы протекания химических реакций. Более детальное изучение этих проблем выходит далеко за рамки школьного курса.

О многообразии неорганических веществ вы можете судить, познакомившись с химией неметаллов и металлов. Дальнейшее изучение химии предполагает знакомство с органическими веществами. Хотя неорганическая и органическая химия считаются самостоятельными разделами химии, принципы строения любых веществ и законы взаимодействия между ними едины. Вместе с тем мир органических веществ весьма специфичен. Об этом вы подробнее узнаете из следующего курса — органической химии.



Тем, кто хочет углубить свои познания в химии, мы рекомендуем не ограничиваться только этим пособием. Много полезной информации можно почерпнуть в сети Интернет. Приводим адреса некоторых сайтов, знакомство с которыми будет интересно всем, кто увлекается химией.

### ХИМИЧЕСКИЕ САЙТЫ

1. <http://inf.by/superhimiki> Белорусская химическая олимпиада.
2. <http://superhimiki.at.tut.by>
3. <http://alhimik.ru> Химический сайт Московского университета
4. <http://chemrar.ru> Информационный сайт «Алхимик».
5. <http://chemport.ru> Информационная система по химии.
6. <http://anchem.ru> Химические порталы.
7. [www.chem.isu.ru/leos](http://www.chem.isu.ru/leos) Сайт химиков-аналитиков.
8. <http://ychem.euro.ru> Справочно-информационная система по органической химии.
9. [www.webelements.com](http://www.webelements.com) Юный химик.
10. <http://pearl.lanl.gov> Периодическая таблица.
11. <http://iupac.org> Периодическая таблица.
12. <http://olympiads.win.tue.nl> Сайт ИЮПАК
13. <http://olimp.distant.ru> Международные олимпиады по разным предметам.
14. [www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron](http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron) Российские дистанционные олимпиады. Орбитали.

### ОТВЕТЫ К РАСЧЁТНЫМ ЗАДАЧАМ

- § 2. 3. CO.
- § 7. 14. Ca.  
15. P.
- § 11. 4. 99,2 дм<sup>3</sup> спирта, 109,8 дм<sup>3</sup> воды.
- § 13. 6. 0,08 моль/дм<sup>3</sup> с.
- § 16. 8. 26 дм<sup>3</sup>.  
13. 11,2 г.
- § 17. 1. 25 г NaCl, 475 г воды.  
2. 26,4 %.  
3. 78,3 г соли, 421,7 г воды.  
4. 41,5 г.  
5. 1,09 моль/ дм<sup>3</sup>.
- § 18. 4. pH = 3.  
5. 900 см<sup>3</sup>.
- § 20. 4.  $m(\text{Zn}) = 16,25$  г,  $V(\text{p-ра}) = 347,6$  см<sup>3</sup>.
- § 21. 8. 28 кг.
- § 22. 8. 6,32 т.  
9. 16,2 см<sup>3</sup>.
- § 23. 3. 3 моль.
- § 25. 7. 1310 дм<sup>3</sup>;  
8.  $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 4,5$  %;  $\omega(\text{KHCO}_3) = 24,8$  %.
- § 26. 1. а) 1 : 3,41; б) 13,93 %.
- § 29. 5. 501,2 т.  
6. 80 %.  
8. 67,5 %.
- § 25. 3.  $\omega(\text{Pb}) = 38,2$  %,  $\omega(\text{Zn}) = 61,8$  %,  $\omega(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 10,4$  %,  $\omega(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$  %.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. *Колевич, Т. А.* Химия: пособие по общей и неорганической химии для учащихся лицея БГУ / Т. А. Колевич, Вад. Э. Матулис, Вит. Э. Матулис. — Минск : Издательский центр БГУ, 2007. — 231 с.
2. Химия-9, Химия-11: учебные пособия для общеобразовательной школы / И. Е. Шиманович [и др.]. — Минск : Народная асвета, 2001—2002.
3. *Хомченко, Г. П.* Химия (пособие для абитуриентов) / Г. П. Хомченко. — М., 2000.
4. *Ахметов, Н. С.* Неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М. : Химия, 1975; 2000.
5. *Глинка, И. Л.* Общая химия / И. Л. Глинка. — Л. : Химия, 1988.
6. *Глинка, И. Л.* Задачи и упражнения по общей химии / И. Л. Глинка. — Л. : Химия, 1990.
7. *Кузьменко, Н. Е.* Начала химии: современный курс для поступающих в вузы: в 2 т. / Н. Е. Кузьменко, В. В. Ерёмин, В. А. Попков. — М., 2001.
8. *Семёнов, Н. Н.* Задачи по химии повышенной сложности для абитуриентов / Н. Н. Семёнов. — Л. : ЛГУ, 1994. — Ч. 1—4.
9. *Колевич, Т. А.* Тестовые задания по общей и неорганической химии / Т. А. Колевич, З. М. Иванютина. — Минск : НМЦентр, 1997.
10. *Хвалюк, В. Н.* Сборник задач по химии, 10 класс / В. Н. Хвалюк, В. И. Резяпкин. — Минск : Народная асвета, 2003.
11. *Колевич, Т. А.* Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева: таблица-справочник / Т. А. Колевич, А. В. Кулыша. — Изд. 4-е. — Минск : ТетраСистемс, 2009.

## КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ОКСИДЫ				ГИДРОКСИДЫ				СОЛИ
Металлов	Неметаллов		Основания	Амфотерные гидроксиды	Кислоты	Кислоты	Кислоты	
	Солеобразующие	Несолеобразующие (NO, CO, N <sub>2</sub> O)						Сильные (щёлочи)
Основные	Амфотерные	Кислотные (ангидриды)	Сильные и амфотерные оксиды	Щёлочи	Кислотные и амфотерные оксиды	Щёлочи	Кислотные амфотерные оксиды	Щёлочи (реакция обмена)
Кислоты	Щёлочи		Кислотные и амфотерные оксиды	Щёлочи	Кислоты	Кислоты	Основания и амфотерные гидроксиды	Кислоты (более сильные)
Кислотные оксиды	Основные и амфотерные оксиды		Амфотерные гидроксиды	Щёлочи	Кислоты	Кислоты	Основные и амфотерные оксиды	Щёлочи (реакция обмена)
H <sub>2</sub> O (только оксиды щелочных и щёлочно-земельных металлов)	H <sub>2</sub> O (кроме SiO <sub>2</sub> )		Соли (реакция обмена)	Щёлочи	Кислоты	Кислоты	Соли (более слабых кислот)	Кислотные оксиды
Щёлочи	Щёлочи		Разлагаются при нагревании (кроме NaOH и KOH)	Щёлочи	Кислоты	Кислоты	Соли (до водорода)	Соли (реакция обмена)
							Аммиак	Металлы (более активные)
								Разл. при нагревании (карбонаты, нитраты)



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

Анионы	Катионы													Сильные основания (щёлочи)	Слабые основания			
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sup>4+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>			Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	М	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
HCOO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
OH <sup>-</sup>	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворима (более 1 г на 100 г воды)      М — малорастворима (от 0,1 г до 1 г на 100 г воды)      Н — нерастворима (менее 0,1 г на 100 г воды)      — — не существует в водном растворе

**РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ**

Li <sup>+</sup>	-3,045	K <sup>+</sup>	-2,924	Ca <sup>2+</sup>	-2,866	Na <sup>+</sup>	-2,714	Mg <sup>2+</sup>	-2,363	Al <sup>3+</sup>	-1,663	Zn <sup>2+</sup>	-0,763	Cr <sup>3+</sup>	-0,744	Fe <sup>2+</sup>	-0,447	Ni <sup>2+</sup>	-0,257	Sn <sup>2+</sup>	-0,136	Pb <sup>2+</sup>	-0,126	Fe <sup>3+</sup>	-0,037	H <sup>+</sup>	0,000	Cu <sup>2+</sup>	0,339	Ag <sup>+</sup>	0,799	Hg <sup>2+</sup>	0,854	Pt <sup>2+</sup>	1,188	Au <sup>3+</sup>	1,498
-----------------	--------	----------------	--------	------------------	--------	-----------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	------------------	--------	----------------	-------	------------------	-------	-----------------	-------	------------------	-------	------------------	-------	------------------	-------

**КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ  
ИЗ ФИЗИКИ И МАТЕМАТИКИ**

Постоянная Авогадро  $N_A = 6,021367 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — число структурных единиц (атомов, молекул, формульных единиц) в веществе количеством 1 моль.

Элементарный электрический заряд  
 $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19}$  Кл — заряд электрона.

Постоянная Фарадея  $F = 96485,309$  Кл/моль — произведение постоянной Авогадро на элементарный электрический заряд.

Атомная единица массы (а.е.м.)  
 $m_u = 1,6605402 \cdot 10^{-27}$  кг — 1/12 часть массы нуклида <sup>12</sup>С.

Массы покоя:  
электрона  $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31}$  кг;  
протона  $m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27}$  кг;  
нейтрона  $m_n = 1,6749286 \cdot 10^{-27}$  кг.

Скорость света в вакууме  $c = 299792458 \cdot 10^8$  м · с<sup>-1</sup>.

Постоянная Планка  $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$  Дж · с.

Объём одного моля идеального газа при нормальных условиях (н.у.)

$$V_m = 22,41410 \text{ л/моль.}$$

Нормальные условия:  $T_0 = 273,15$  К ( $t_0 = 0$  °С);  
 $p_0 = 101325$  Па.

Универсальная газовая постоянная  
 $R = 8,314510$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

Стандартные условия  $T = 298,15$  К ( $t_0 = 25$  °С);  
 $p = 10^5$  Па (1 бар);  
 $n = 1$  моль.



Максимальная плотность воды (3,98 °С) 0,999973 г/мл.

Десятичные приставки

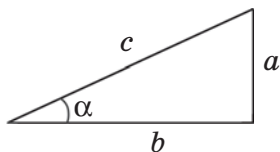
пета $10^{15}$	деци $10^{-1}$
тера $10^{12}$	санти $10^{-2}$
гига $10^9$	милли $10^{-3}$
мега $10^6$	микро $10^{-6}$
кило $10^3$	нано $10^{-9}$
гекто $10^2$	пико $10^{-12}$
дека $10^1$	фемто $10^{-15}$

Формула для нахождения корней квадратного уравнения

$$ax^2 + bx + c = 0;$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Прямоугольный треугольник



$$\sin \alpha = \frac{a}{c}; \quad \cos \alpha = \frac{b}{c}; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}; \quad \operatorname{ctg} \alpha = \frac{b}{a}.$$

Теорема Пифагора:  $a^2 + b^2 = c^2$ .

Десятичные логарифмы  $\log_{10} N = \lg N$ .

Натуральные логарифмы  $\log_e N = \ln N$ .

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 2,718281828,$$

## Содержание

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>МИР НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</b> .....	4
§ 1. Мир неорганических веществ. Металлы и неметаллы. Оксиды, основания, кислоты и соли. Знакомство с представителями основных классов неорганических соединений	4
<b>АЗБУКА ХИМИИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ</b> .....	7
§ 2. Атомы, молекулы, ионы — основные структурные элементы веществ. Химические соединения. Характерные свойства веществ молекулярного и немолекулярного строения .....	7
§ 3. Абсолютно чистых веществ не бывает! Чистые вещества и смеси. Как можно очистить вещество ...	10
§ 4. Вещества бывают твёрдыми, жидкими и газообразными. Агрегатные состояния вещества .....	16
<b>ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН — ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЙ ЗАКОН ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ</b> .....	22
§ 5. История открытия периодического закона. Жизнь и научная деятельность Д. И. Менделеева. Сущность периодического закона. О чём Менделеев мог только мечтать .....	22
§ 6. Опыт Э. Резерфорда. Планетарная модель атома. Странный мир элементарных частиц. Постулаты Бора. Состояние электрона в атоме. Атомная орбиталь .....	25
§ 7. Связь между строением электронных оболочек атомов и значениями возможных валентностей и степеней окисления элементов в соединениях, количественный состав неорганических соединений .....	34
<b>КАК ИЗ АТОМОВ ОБРАЗУЮТСЯ ВЕЩЕСТВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА</b> .....	54
§ 8. Почему и как атомы соединяются между собой. Химические связи создали наш мир .....	54
§ 9. Увидим невидимое. Пространственное строение молекул, образованных атомами элементов 2-го периода ....	61
§ 10. Почему одни вещества прочные, а другие — нет, одни легкоплавкие, а другие — нет. Почему вещества имеют запах .....	69
§ 11. Почему благодаря воде на Земле есть жизнь. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь .....	71



<b>МИР ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b> .....	76
§ 12. Химическая реакция может быть «печкой» или «холодильником». Тепловой эффект химической реакции. Важнейшие экзотермические и эндотермические реакции .....	76
§ 13. Что общего между мгновенно протекающим взрывом и ростом сталактита, который может длиться десятилетиями. Быстрые и медленные химические реакции. Влияние концентрации реагирующих компонентов на скорость химической реакции .....	78
§ 14. «Химические качели» — химическое равновесие. Смещение химического равновесия при действии различных факторов. Принцип Ле Шателье .....	88
§ 15. Война за электроны. Окислительно-восстановительные процессы .....	98
<b>БЕЗ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРИИ И В ЖИЗНИ НЕ ОБОЙТИСЬ.</b>	
<b>ХИМИЯ РАСТВОРОВ</b> .....	101
§ 16. Смешаем два раствора... Реакции между растворами неорганических соединений .....	101
§ 17. Как подсчитать число частиц в растворе, налитом в колбу. Молярная концентрация .....	109
§ 18. Почему лимонный сок кислый, а раствор щёлочи — мыльный. Индикаторы — «вещества-хамелеоны». Кислая, нейтральная и щелочная реакция среды раствора, рН растворов кислот и щелочей .....	112
§ 19. Как получить точнейшие результаты при смешивании растворов. Использование метода титрования в количественном химическом анализе .....	115
<b>ИНТЕРЕСНЫЕ СТРАНИЦЫ ХИМИИ НЕМЕТАЛЛОВ</b> .....	118
§ 20. Водород — экологически чистое топливо будущего. Получение водорода .....	118
§ 21. Опасные галогены и безобидные галогениды. Сравнительная характеристика свойств галогенов. Свойства галогеноводородных кислот и их солей .....	122
§ 22. Концентрация имеет значение. Особенности химических свойств концентрированной и разбавленной серной кислоты .....	130
§ 23. Зачем человечеству нужны миллионы тонн аммиака. Получение аммиака в лаборатории и в промышленности. Соли аммония и их значение .....	133
§ 24. Азотная кислота. Необычное строение, необычные свойства .....	137

§ 25. Из чего мы строим дома. Значение карбонатов и силикатов .....	142
§ 26. Как получают хорошие урожаи. Минеральные удобрения .....	149

## **ОТ НАКОНЕЧНИКА КОПЬЯ ДО СОВРЕМЕННЫХ МАШИН.**

<b>ЧТО МЫ ЗНАЕМ О МЕТАЛЛАХ</b> .....	153
§ 27. Положение металлов в периодической системе .....	153
§ 28. Металлы в нашей жизни. Характерные степени окисления различных металлов .....	156
§ 29. Нахождение металлов в природе. Общие методы получения металлов .....	166
§ 30. Борьба противоположностей. Взаимодействие металлов с неметаллами и другими веществами .....	175
§ 31. Составим «портрет» химического элемента по свойствам его оксида и гидроксида. Амфотерные оксиды и гидроксиды .....	180
§ 32. Почему железо ржавеет, а золото — нет. Сравнение химической активности металлов. Ряд активности металлов .....	184
§ 33. Коррозия железа. Почему оцинкованное ведро не ржавеет .....	191
§ 34. Электрический ток — самый чистый химический реагент. Электролиз расплавов и растворов солей .....	194

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	201
Химические сайты .....	204
Ответы к расчётным задачам .....	205
Литература по общей и неорганической химии .....	206

<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	207
Классы неорганических соединений и их основные химические свойства .....	207
Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева .....	209
Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде .....	210
Ряд стандартных электродных потенциалов металлов .....	210
Краткие сведения из физики и математики .....	211

Учебное издание

**Колевич** Татьяна Александровна  
**Матулис** Вадим Эдвардович  
**Матулис** Виталий Эдвардович

# **Удивительный мир неорганической химии**

**10 класс**

Пособие для учащихся общеобразовательных учреждений  
с белорусским и русским языками обучения

Редактор	<i>Г. И. Кошевникова</i>
Компьютерный набор	<i>В. Ю. Зарецкая</i>
Компьютерная вёрстка	<i>В. Ю. Зарецкая</i>
Корректор	<i>Г. И. Кошевникова</i>

Подписано в печать 06.08.2010 г. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 12,5. Уч.-изд. л. 5,6. Тираж 2800 экз.  
1-й завод 800 экз. Заказ № 1142.

РУП «Издательство “Адукацыя і выхаванне”».  
ЛП № 02330/0552540 от 10.04.2007.  
Ул. Будённаго, 21, 220070, г. Минск.

Отпечатано в типографии ОАО «Промпечать».  
ЛП № 02330/0494112 от 11.03.2009.  
Ул. Черняховского, 3, 220049, г. Минск.