

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Химия — наука, изучающая состав, строение, свойства и превращение веществ и способы управления этим превращением.

Самая важная задача химии — получение веществ и материалов с определенными, наперед заданными свойствами.

1.2. ВЕЩЕСТВО И ЕГО СВОЙСТВА

Вещество — это форма материи, состоящая из частиц, обладающих массой покоя. Каждое вещество имеет определенный состав. Оно состоит из молекул, атомов или ионов.

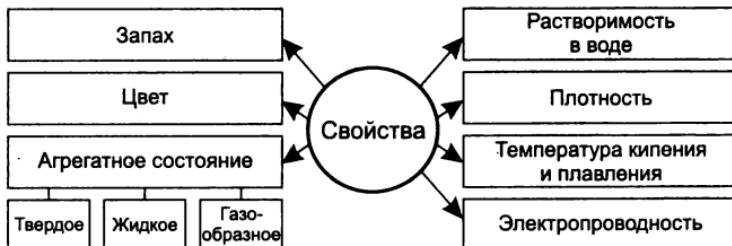
Молекула — это наименьшая частица вещества, которая сохраняет химические свойства данного вещества.

Атом — наименьшая химически неделимая частица.

Ион — атом или группа атомов, которые имеют электрический заряд.

Все вещества характеризуются определенными свойствами.

Свойство — это качественная и количественная характеристики вещества, физического тела или явления. Вот только некоторые свойства, присущие веществам:



1.3. ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Химический элемент — это одинаковый вид атомов, характеризующийся определенным зарядом ядра и присущим только ему строением электронных оболочек.

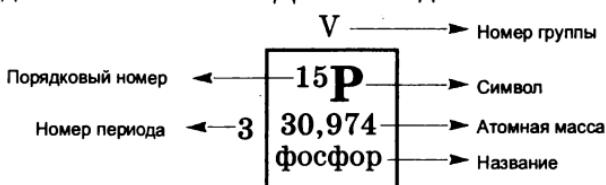
В настоящее время известно 110 химических элементов: 89 существует в природе, остальные получены искусственно. Каждый химический элемент имеет символ и название. Символ элемента обозначается одной или двумя буквами его латинского названия. В табл. 1 даны символы и названия некоторых элементов.

Таблица 1

Символы и названия некоторых элементов

Символ элемента	Как читать символ	Латинское название элемента	Русское название элемента
H	Аш	Hydrogenium	Водород
O	О	Oxygenium	Кислород
S	Эс	Sulfur	Сера
C	Цэ	Carboneum	Углерод
Si	Силициум	Silicium	Кремний
Cu	Купрум	Cuprum	Медь
Fe	Феррум	Ferrum	Железо
Ag	Аргентум	Argentum	Серебро

В 1869 году русский ученый Д. И. Менделеев сформулировал периодический закон и создал периодическую систему химических элементов, в которой каждый элемент занимает строго определенное место, имеет свой порядковый номер, символ, название, атомную массу, характеризуется номером периода и номером группы. Например, фосфор имеет порядковый номер 15, находится в третьем периоде, в пятой группе (главной подгруппе) периодической системы Д. И. Менделеева:



Элементы делят на две группы: металлы (>80%) и неметаллы (табл. 2 и 3).

Таблица 2
Символы и названия некоторых неметаллов

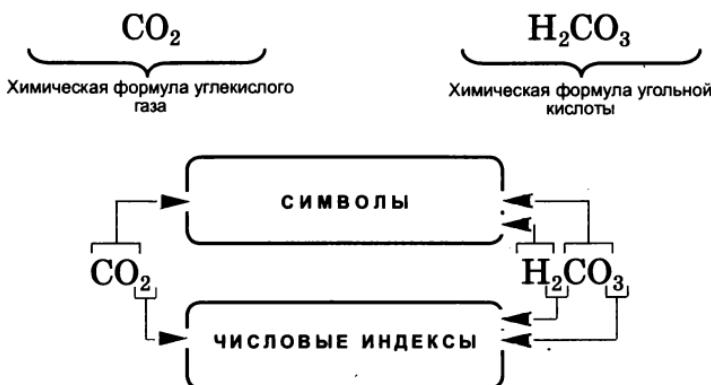
Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента	Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента
H	Аш	Водорód	Br	Бром	Бром
O	О	Кислорód	I	Иод	Иод
C	Цэ	Углерód	Se	Селен	Селен
N	Эн	Азót	B	Бор	Бор
P	Пэ	Фóсфор	As	Арсеникум	Мышьяк
F	Фтор	Фтор	Sb	Стибиум	Сурьма
Cl	Хлор	Хлор	Si	Силициум	Кréмний

Таблица 3
Символы и названия некоторых металлов

Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента	Символ элемента	Как читать символ	Русское название элемента
Li	Лýтий	Лýтий	Cr	Хром	Хром
Na	Нáтрий	Нáтрий	Ni	Нíкель	Нíкель
K	Кáлий	Кáлий	Co	Кóбальт	Кóбальт
Rb	Рубíдий	Рубíдий	Mn	Мáрганец	Мáрганец
Cs	Цéзий	Цéзий	Fe	Фéррум	Желéзо
Ca	Кáльций	Кáльций	Cu	Кýпрум	Медь
Sr	Стрónций	Стрónций	Ag	Аргéнтурм	Серебró
Ba	Бáрий	Бáрий	Hg	Гидráгирум	Ртуть
Mg	Мáгний	Мáгний	Au	Áурум	Зóлото
Zn	Цинк	Цинк	Pb	Плюмбум	Свинéц
Al	Алюмíний	Алюмíний	Sn	Стáнnum	Óлово

1.4. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА

Химическая формула — это изображение состава вещества при помощи символов элементов и числовых индексов. Например,



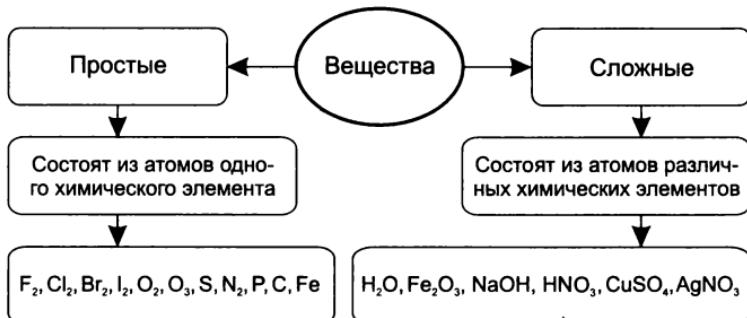
Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каких относительных количествах составляют данное вещество.

Примеры чтения формул:

Al_2O_3	— алюминий-два-о-три,
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	— купрум-о-аш-дважды,
H_3PO_4	— аш-три-пэ-о-четыре,
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	— феррум-два-эс-о-четыре-трижды,
PbCO_3	— плюмбум-цэ-о-три,
$\text{Co}(\text{OH})_3$	— кобальт-о-аш-трижды,
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	— гидрагириум-эн-о-три-дважды.
NiCl_2	— никель-хлор-два
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	— алюминий-эн-о-три-трижды
Na_3AsO_4	— натрий-три-арсеникум-о-четыре
$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	— кальций-аш-два-пэ-два-о-семь
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	— кальций-хлор-о-четыре-дважды
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	— цинк-три-пэ-о-четыре-дважды

1.5. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наглядное представление дает следующая схема:



Сложные вещества называются также *химическими соединениями*.

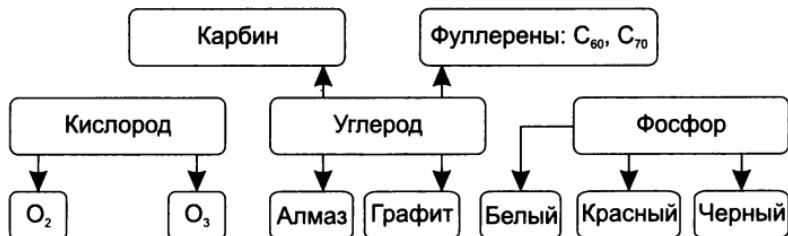
Существуют соединения постоянного состава (далтониды) и переменного состава (бертоллиды).

Состав далтонидов выражается формулами с целочисленными стехиометрическими индексами (H_2O , HCl , CH_4 и др.), а состав бертоллидов изменяется ($TiO_{0,7} \text{--} TiO_{1,3}$; $ZrN_{0,69}$; $ZrN_{0,89}$ и др.).

1.6. АЛЛОТРОПИЯ

Аллотропия — это способность химических элементов существовать в виде нескольких простых веществ.

Как видно из приведенной схемы, у кислорода два аллотропических видоизменения (модификации) — кислород (O_2) и озон (O_3), у углерода — алмаз, графит, карбин и фуллерены: C_{60} , C_{70} , у фосфора три модификации — белый, красный и черный фосфор.

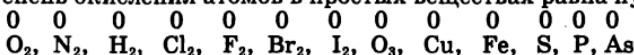


1.7. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА

Степень окисления (ст. ок.) — условный заряд атома в соединении.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное или нулевое значение.

Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю:



Степень окисления атома в сложном веществе может быть постоянной и переменной (табл. 4 и 5).

Таблица 4

Постоянная степень окисления

Степень окисления	Металлы (+)	Степень окисления	Неметаллы (+) и (-)
+1	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag		
+2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn	-1	F
+3	Al	-1, -2, +2	O*

* Наиболее характерная степень окисления -2.

Таблица 5

Переменная степень окисления

Степень окисления	Металлы (+)	Степень окисления	Неметаллы (+) и (-)
+1, +2	Cu, Hg	-1, +1	H
+2, +3	Fe, Co, Ni	-4, +2, +4 -3, +3, +5	C, Si N, P, As
+2, +3, +6	Cr, Mo	-1, +1, +3, +5, +7 -2, +4, +6	Cl, Br, I S, Se, Te
Атомы металлов в соединениях имеют положительную степень окисления		Атомы неметаллов в соединениях могут иметь положительную и отрицательную степени окисления	

1.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМА В МОЛЕКУЛЕ ПО ФОРМУЛЕ ВЕЩЕСТВА

Молекула вещества — электронейтральная частица. Это означает, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав соединения, равна нулю. Исходя из этого правила, степень окисления атома в соединении можно найти по формуле вещества.

Например, обозначив степень окисления серы в соединениях $H_2^{+1} \overset{x}{S}O_3^{-2}$ и $H_2^{+1} \overset{y-2}{S}O_4$ через x и y , можно составить уравнения для суммы степеней окисления: $2 \cdot (+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0$ (для H_2SO_3) и $2 \cdot (+1) + y + 4 \cdot (-2) = 0$ (для H_2SO_4).

Решив эти уравнения, получим $x = +4$ и $y = +6$ — это означает, что степень окисления атома S равна +4 в H_2SO_3 , и +6 в H_2SO_4 .

1.9. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Основные положения учения об атомах и молекулах разработал русский ученый М. В. Ломоносов.

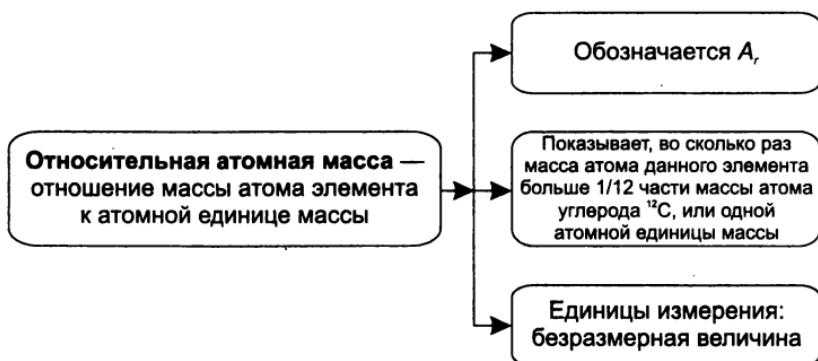
1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов.
2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном движении, их скорость возрастает с увеличением температуры.
3. Атомы и молекулы имеют массу и размеры.
4. Между молекулами в веществе существуют силы взаимного притяжения и отталкивания.
5. Простые вещества состоят из одинаковых атомов, а сложные вещества — из разных атомов.

АТОМНАЯ ЕДИНИЦА МАССЫ (а. е. м.)
равна $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m(C) = \frac{1,99268 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} \cong 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг},$$

где $m(C) = 1,99268 \cdot 10^{-26}$ кг — абсолютная масса атома углерода ${}_{\text{6}}^{\text{12}}\text{C}$.

1.10. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА



Пример: $A_r(\text{Fe}) = 56$. Это значит, что масса атома железа в 56 раз больше $\frac{1}{12}$ части массы атома углерода ^{12}C .

$$A_r(\mathcal{E}) = \frac{m_a(\mathcal{E})}{\frac{1}{12} m_a(\text{C})}.$$

$m_a(\mathcal{E})$ — масса атома данного элемента; $m_a(\text{C})$ — масса атома углерода.

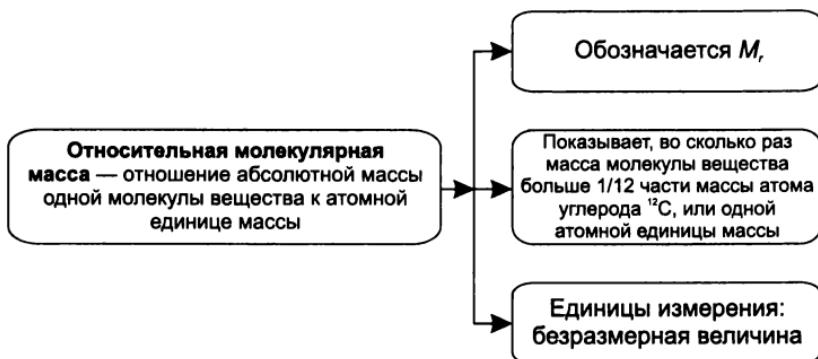
По этой формуле легко определить относительную атомную массу любого элемента. Например, если абсолютная масса кислорода равна $\sim 2,66 \cdot 10^{-26}$ кг, то его

$$A_r(\text{O}) = \frac{m_a(\text{O})}{\frac{1}{12} m_a(\text{C})} = \frac{2,66 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{\frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} \cong 16.$$

Для фтора

$$A_r(\text{F}) = \frac{3,15481 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \cong 19.$$

1.11. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА



Примеры:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{1 \text{ а. е. м.}} = \frac{29,9738 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \cong 18.$$

Это значит, что масса молекулы H_2O в 18 раз больше $1/12$ части массы атома углерода (или одной атомной единицы массы).

$$M_r = \sum A_r(\Theta)$$

$$\begin{aligned} M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) &= 3A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4A_r(\text{O}) = \\ &= 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 3 + 31 + 64 = 98. \end{aligned}$$

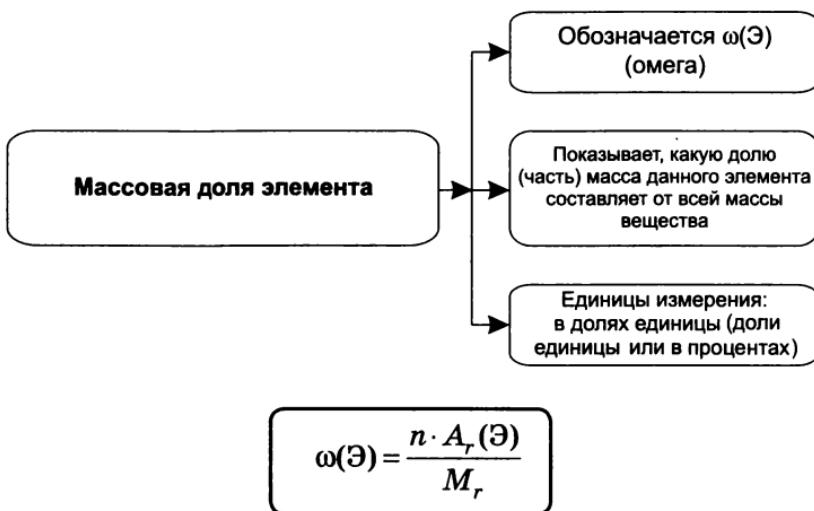
$$M_r(X) = \frac{m(X)}{\frac{1}{12} m_a(\text{C})}$$

$m(X)$ — масса молекулы данного вещества;

$m_a(\text{C})$ — масса атома углерода;

$M_r(X)$ — относительная молекулярная масса данного вещества.

1.12. МАССОВАЯ ДОЛЯ ЭЛЕМЕНТА



n — число атомов; $A_r(\mathcal{E})$ — относительная атомная масса элемента; M_r — относительная молекулярная масса вещества.

Пример 1. Какова массовая доля углерода в углекислом газе CO_2 ?

Решение:

$$\omega(\text{C}) = \frac{n \cdot A_r(\text{C})}{M_r(\text{CO}_2)} = \frac{1 \cdot 12}{44} \cong 0,273 \quad \text{или} \quad \approx 27,3\%.$$

Пример 2. Какова массовая доля водорода в аммиаке NH_3 ?

Решение:

$$\omega(\text{H}) = \frac{n \cdot A_r(\text{H})}{M_r(\text{NH}_3)} = \frac{3 \cdot 1}{17} \cong 0,17647 \approx 17,65\%.$$

1.13. ВЫВОД ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА ПО ИЗВЕСТНОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Решение задачи в общем виде (алгоритм решения)

1. Записать формулу вещества с индексами x, y, z — $A_x B_y C_z$.

2. Рассчитать соотношение $x : y : z$ через массовые доли элементов:

$$\omega(A) = \frac{x \cdot A_r(A)}{M_r(A_x B_y C_z)} \Rightarrow x = \frac{\omega(A) M_r}{A_r(A)}$$

$$\omega(B) = \frac{y \cdot A_r(B)}{M_r(A_x B_y C_z)} \Rightarrow y = \frac{\omega(B) M_r}{A_r(B)}$$

$$\omega(C) = \frac{z \cdot A_r(C)}{M_r(A_x B_y C_z)} \Rightarrow z = \frac{\omega(C) M_r}{A_r(C)}$$

3. Полученные цифры разделить или умножить на одно и то же число для получения целых чисел x, y, z .

4. Записать формулу.

Задача (пример) 1. Вывести химическую формулу вещества, в котором содержится 40% Ca, 12% C и 48% O.

Решение:

1. $\text{Ca}_x \text{C}_y \text{O}_z$,

$$2. x:y:z = \frac{\omega(\text{Ca})}{A_r(\text{Ca})} : \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} = \frac{40}{40} : \frac{12}{12} : \frac{48}{16} = 1:1:3.$$

3. Делим все полученные числа на самое маленькое число (1); $x : y : z = 1 : 1 : 3$.

4. Записываем формулу: CaCO_3 — карбонат кальция.

Задача 2. Вывести химическую формулу вещества, в котором содержится 39% K, 1% H, 12% C, 48% O.

Решение:

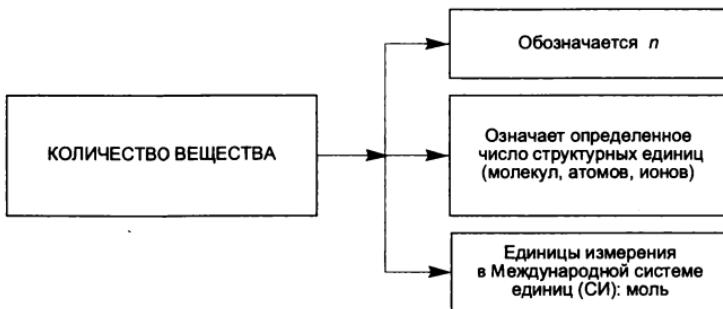
1. $\text{K}_x \text{H}_y \text{C}_z \text{O}_g$.

$$2. x:y:z:g = \frac{\omega(\text{K})}{A_r(\text{K})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} = \frac{39}{39} : \frac{1}{1} : \frac{12}{12} : \frac{48}{16} = 1:1:1:3.$$

3. Делим все полученные числа на самое маленькое число (1); $x : y : z : g = 1 : 1 : 1 : 3$.

4. Записываем формулу вещества: KHCO_3 .

1.14. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА. МОЛЬ



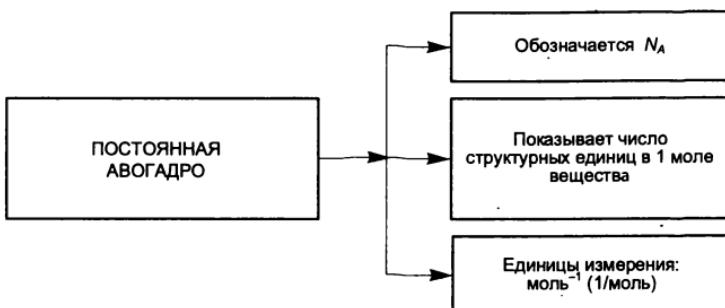
Моль — это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов), сколько содержится атомов изотопа в углероде ^{12}C массой 0,012 кг.

Так как абсолютная масса 1 атома углерода ^{12}C равна $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, то число атомов, содержащихся в углероде, массой 0,012 кг составит:

$$\frac{\text{масса углерода}}{\text{масса 1 атома углерода}} = \\ = \frac{0,012 \text{ кг}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

Значит, 0,012 кг углерода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Отсюда 1 моль — это такое количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (молекул, атомов, ионов). Это вещество может находиться в любом агрегатном состоянии — твердом, жидким или газообразном. Например, 1 моль H_2O [водяные пары, вода жидкая, вода в виде льда (льдообразное состояние)] содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O , $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов Н и $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов О. Таким образом, отношение 0,012 кг массы углерода ^{12}C к массе 1 атома углерода, равное $6,02 \cdot 10^{23}$, определяет число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества.

1.15. ЧИСЛО АВОГАДРО



Постоянная Авогадро N_A — это число структурных единиц в 1 моле вещества.

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Авогадро — одна из важнейших фундаментальных физических постоянных.

Например, 1 моль оксида углерода (IV) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул CO_2 , соль KI количеством 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов K^+ и $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов I^- .

$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N_A = \frac{N}{n} \Rightarrow N = n \cdot N_A$$

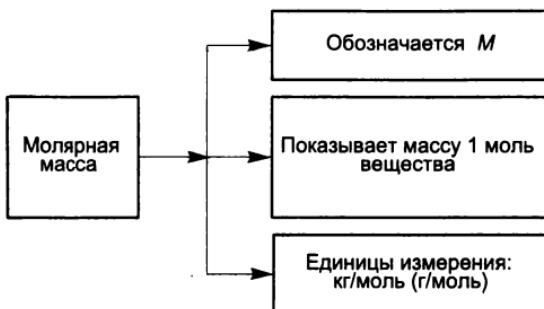
N — число частиц; n — количество вещества, моль.

Пример. Дано $18,06 \cdot 10^{24}$ молекул O_2 . Определить количество вещества O_2 .

Решение:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{18,06 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 30 \text{ (моль).}$$

1.16. МОЛЯРНАЯ МАССА



$$M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = M \cdot n \Rightarrow n = \frac{m}{M}$$

m — масса вещества, кг (г); *n* — количество вещества, моль.

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к его количеству.

Молярная масса вещества *M* в г/моль численно равна относительной молекулярной массе данного вещества:
Например:

$$\begin{aligned}A_{r}(\text{Ca}) &= 40; \\M_r(\text{H}_2\text{O}) &= 18; \\M_r[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] &= 242;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}M(\text{Ca}) &= 40 \text{ г/моль}; \\M(\text{H}_2\text{O}) &= 18 \text{ г/моль}; \\M[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] &= 242 \text{ г/моль}.\end{aligned}$$

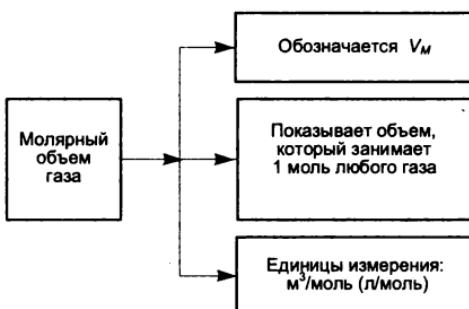
Пример. При взаимодействии перманганата калия с соляной кислотой было получено $6,02 \cdot 10^{25}$ молекул хлора Cl_2 . Определить количество и массу полученного вещества Cl_2 .

Решение:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{6,02 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 100 \text{ (моль)},$$

$$n = M \cdot n = 35,5 \cdot 2 \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 7100 \text{ г} = 7,1 \text{ (кг)}.$$

1.17. МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА. ЗАКОН АВОГАДРО



$$V_M = \frac{V}{n} \Rightarrow n = \frac{V}{V_M} \Rightarrow V = V_M \cdot n$$

V — объем газа, м^3 (л); n — количество вещества, моль.

Молярный объем газа V_M равен отношению объема газа V к количеству вещества n в этом объеме.

Закон Авогадро формулируется так: в равных объемах разных газов при одинаковых внешних условиях (температура t° , давление P) содержится одинаковое число молекул.

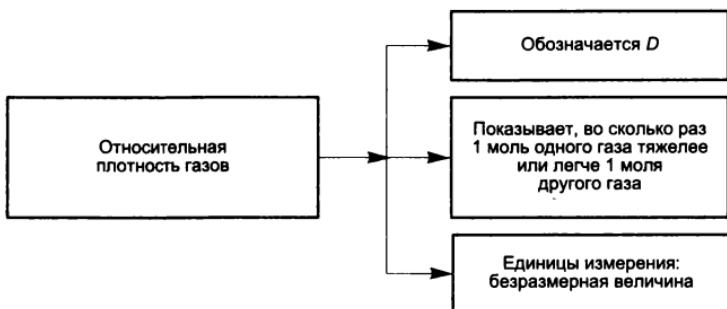
Из закона Авогадро следует, что «равные количества любых газов при одинаковых внешних условиях (t° , P) занимают равные объемы».

Нормальные условия (н. у.): $t^\circ = 273$ К (0°C) и $P = 101325$ Па (1 атм).

При н. у. $V_M = 22,4$ л/моль

$$n = \frac{V}{V_M} = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

1.18. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ



$$D_{H_2} = \frac{M(X)}{M(H_2)} = \frac{M(X)}{2} \Rightarrow M(X) = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 2D_{H_2};$$

$$D_{\text{возд.}} = \frac{M(X)}{M(\text{возд.})} \Rightarrow M(X) = D_{\text{возд.}} \cdot M(\text{возд.}) = 29D_{\text{возд.}}$$

D_{H_2} — относительная плотность газа X по водороду;
 $D_{\text{возд.}}$ — относительная плотность газа X по воздуху;
 $M(X)$ — молярная масса газа X; $M(H_2)$ — молярная масса водорода; 29 — средняя молярная масса воздуха.

Пример 1. Вычислить молярную массу газа X, если его относительная плотность по воздуху равна 1,517.

Решение:

$$M(X) = 29D_{\text{возд.}};$$

$$M(X) = 29 \text{ г/моль} \cdot 1,517 = 44 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Определить относительную молекулярную массу азота, если известно, что его плотность по водороду равна 13,89.

Решение:

Найдем молярную массу азота:

$$M(N_2) = 2D_{H_2} = 2 \cdot 13,89 = 27,78 \approx 28 \text{ (г/моль).}$$

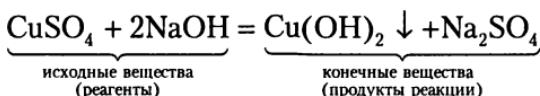
Значит, $M(N_2) = 28$.

1.19. ХИМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ. РЕАКЦИИ

Химическая реакция — это процесс превращения одних веществ в другие вещества.

Химическое уравнение — изображение (показ) химической реакции при помощи химических формул и математических знаков.

Химическое уравнение показывает, какие вещества и в каких количествах вступили в реакцию и получились в результате этой реакции.



Цифра 2 перед NaOH — стехиометрический коэффициент. Правила составления уравнения химической реакции приведены в таблице:

Правила составления (алгоритм) уравнения химической реакции	Уравнение химической реакции между железом и хлором
1. Составить схему взаимодействия: записать слева формулы веществ, вступивших в реакцию, а справа — веществ, получившихся в результате реакции, соединив их знаком « \rightarrow »	1. $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$ Два простых вещества вступают в реакцию, и получается одно сложное вещество
2. Подобрать коэффициенты реагирующих веществ так, чтобы число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения было одинаковым	2. а) уравнять число атомов хлора, поставив коэффициент 2 перед формулой хлорида железа (III) и коэффициент 3 перед формулой хлора; б) уравнять число атомов железа, поставив коэффициент 2 перед формулой железа: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$
3. Проверить равенство числа атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения и поставить знак равенства (\rightleftharpoons)	3. $n(\text{Cl}) = 2 \cdot 3 = 3 \cdot 2 = 6$ $n(\text{Fe}) = 1 \cdot 2 = 2$ $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3$

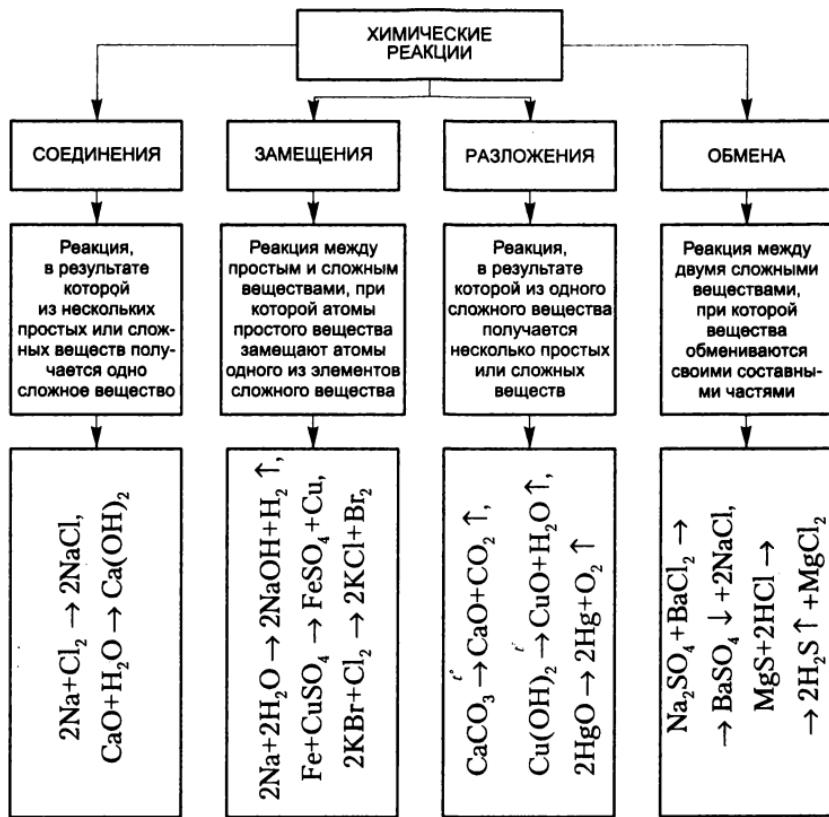
1.20. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Формулировка закона	Автор и год открытия	Примечания
Закон сохранения массы		
Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции	Русский ученый М. В. Ломоносов (1748 г.)	Например, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ 2 г 71 г 73 г
Закон постоянства состава		
Любое химически чистое вещество всегда имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способов его получения	Французский ученый Ж. Л. Пруст (1789 г.)	Например, малахит, добываемый в Сибири и в Испании, имеет одинаковый состав
Закон эквивалентов		
Массы реагирующих веществ (m_A , m_B) пропорциональны их эквивалентам (\mathcal{E}_A , \mathcal{E}_B): $m_A/m_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B$	Немецкий химик И. Рихтер (1792–1794 гг.)	Определение эквивалента приведено на с. 153
Закон кратных отношений		
В соединениях, образованных из двух элементов, массовое количество одного элемента, приходящееся на одно и тоже массовое количество другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа	Английский химик Дж. Дальтон (1803 г.)	Например, в CO и CO_2 на одну массовую часть C приходятся разные массовые части O, относящиеся между собой как 1 : 2
Закон простых объемных отношений		
При одинаковых давлении и температуре объемы реагирующих газов и газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа	Французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак (1808 г.)	Например, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ 1V : 1V : 2V
Закон Авогадро		
В равных объемах любых газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул	Итальянский физик А. Авогадро (1811 г.)	Подробно см. с. 19

1.21. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

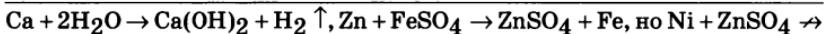
Классификацию химических реакций можно проводить по разным признакам.

1. По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции различают реакции соединения, замещения, разложения и обмена (см. схему).

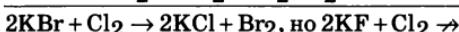
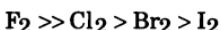


Реакции замещения идут в соответствии с заместительным рядом металлов (или галогенов): металл (или галоген), стоящий в ряду левее, может замещать в реакции металлы (или галогены), стоящие в ряду правее:

Заместительный ряд металлов

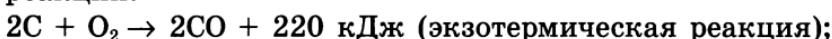


Заместительный ряд галогенов

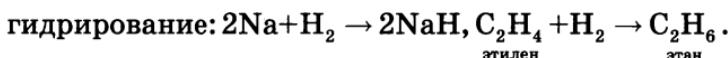
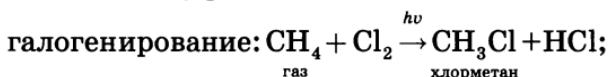


Химические реакции можно классифицировать и по другим признакам.

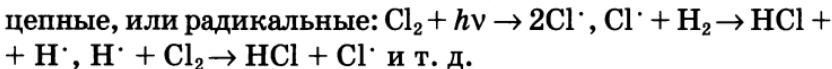
1. По выделению или поглощению энергии в ходе реакции:



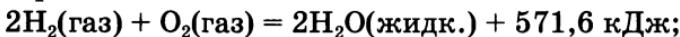
2. По типу реагента:



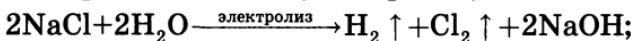
3. По типу частиц (молекулы, ионы, радикалы), участвующих в реакции:



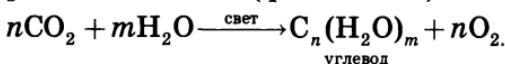
4. По типу энергетического воздействия на вещество: термохимические:



электрохимические (электролиз):



фотохимические (фотосинтез):



5. Классификация окислительно-восстановительных реакций приведена в разделе 9.

1.22. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

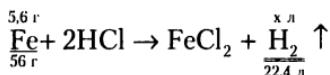
<i>Порядок (алгоритм) решения</i>	<i>Примеры</i>
1. Составить уравнение химической реакции	Определить, какой объем азота (н. у.) вступает в реакцию с водородом массой 60 г
2. Одной чертой подчеркнуть формулы веществ, массы которых указаны в условии задачи, и двумя чертами — формулы веществ, массы которых требуется определить	Решение: $\frac{60 \text{ г}}{6 \text{ г}} = \frac{x \text{ л}}{22,4 \text{ л}}$ $3\text{H}_2 + \underline{\underline{\text{N}_2}} = 2\text{NH}_3 \quad (1, 2, 3)$
3. Исходные данные записать над формулами соответствующих веществ	$n = 3 \text{ моль}$ $n = 1 \text{ моль}$ (4) $M = 2 \text{ г/моль}$ $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$ $m = 6 \text{ г}$
4. Количество вещества (n) определяется коэффициентами уравнения реакции; молярная масса (M) численно равна относительной молекулярной массе (M_r); массу вещества (m) определить по формуле $m = M \cdot n$; молярный объем газов при н. у. $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$;	$\frac{60}{6} = \frac{x}{22,4} \quad (5)$ $x = \frac{60 \cdot 22,4}{6} = 224 \text{ (л)} \quad (6)$ В реакцию вступает 224 л азота (7) Какую массу оксида бария нужно взять для получения гидроксида бария массой 17,1 г? Решение: $\frac{x \text{ г}}{153 \text{ г}} = \frac{17,1 \text{ г}}{171 \text{ г}} \quad (5)$ $x = \frac{153 \cdot 17,1}{171} = 15,3 \text{ (г)} \text{ BaO} \quad (6)$ Для получения 17,1 г гидроксида бария нужно взять 15,3 г BaO (7)
5. Составить пропорцию	
6. Решить пропорцию	
7. Записать ответ	

Приведенный порядок решения по химическим уравнениям широко используется в расчетах при решении задач.

Приведем несколько примеров.

Пример 1. Какой объем водорода (н. у.) образуется при взаимодействии 5,6 г железа с соляной кислотой?

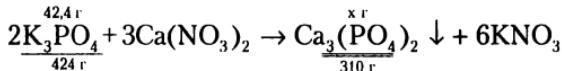
Решение:



$$\frac{5,6}{56} = \frac{x}{22,4}, \quad x = \frac{5,6 \cdot 22,4}{56} = 22,24 \text{ (л)} \text{ H}_2.$$

Пример 2. Определить массу фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образовавшегося в результате реакции фосфата калия K_3PO_4 массой 42,4 г с нитратом кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

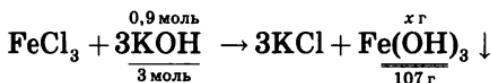
Решение:



$$\frac{42,4}{424} = \frac{x}{310}, \quad x = \frac{42,4 \cdot 310}{424} = 31 \text{ (г)} \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2.$$

Пример 3. Определить массу осадка, который образуется в результате взаимодействия хлорида железа (III) с 0,9 моль гидроксида калия.

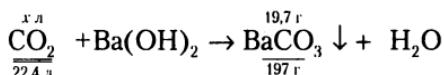
Решение:



$$\frac{0,9}{3} = \frac{x}{107}, \quad x = \frac{0,9 \cdot 107}{3} = 32,1 \text{ г Fe(OH)}_3.$$

Пример 4. Какой объем оксида углерода (IV) при н. у. надо взять для реакции с гидроксидом бария, чтобы получить карбонат бария массой 19,7 г?

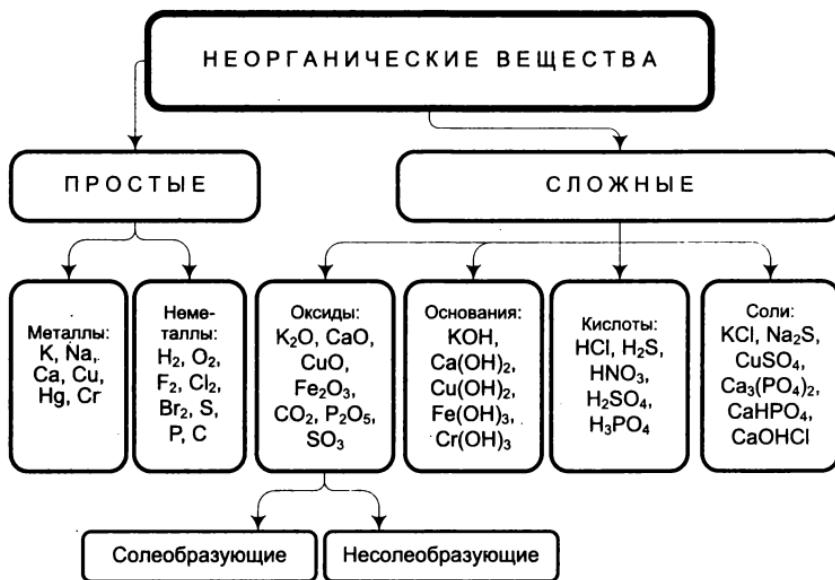
Решение:



$$\frac{x}{22,4} = \frac{19,7}{197}, \quad x = \frac{22,4 \cdot 19,7}{197} = 2,24 \text{ (л)} \text{ CO}_2.$$

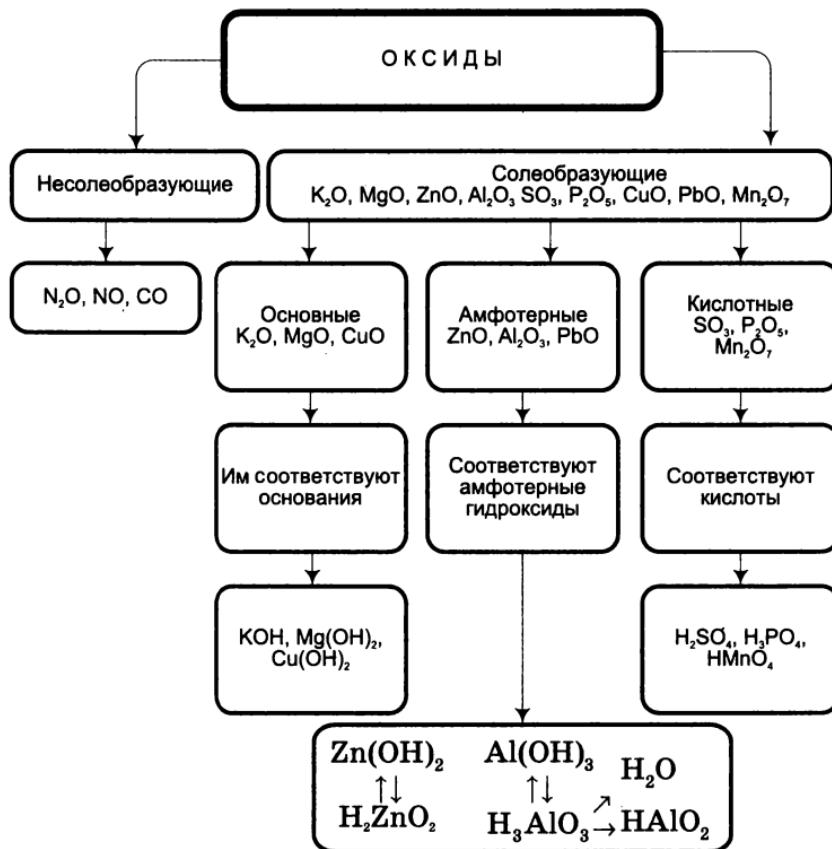
2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



2.2. ОКСИДЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Оксиды — это сложные вещества, в состав которых входят атомы кислорода в степени окисления, равной -2 , и другого элемента (\mathcal{E}) — металла или неметалла.



$\mathcal{E}_2^{+n}O_n^{-2}$ — общая формула оксидов
 n — степень окисления элемента
 -2 — степень окисления кислорода

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

<i>Основные оксиды</i>	<i>Кислотные оксиды</i>
1. Основной оксид* + вода → щелочь $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$, $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$	1. Кислотный оксид + вода → кислота $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$, $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{нет реакции}}$ (исключение)
2. Основной оксид + кислота → соль + вода $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2. Кислотный оксид + щелочь → соль + вода $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. Основной оксид + кислотный оксид → соль $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$, $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3. Кислотный оксид + основной оксид → соль $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{t}} \text{CaSiO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3\text{PO}_4$
<i>Амфотерные оксиды</i>	
С кислотами реагируют как основные оксиды $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	С основаниями (щелочами) реагируют как кислотные оксиды $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ \downarrow H_2ZnO_2 диоксоцинкат(II) натрия

* Только оксиды металлов I и частично II группы главных подгрупп (IA и IIA) периодической системы элементов.

Названия оксидов составляют из слова «оксид» и названия образующего оксид элемента в родительном падеже: CaO — оксид кальция; Al_2O_3 — оксид алюминия. Если элемент образует несколько оксидов, то после названия оксида в скобках римской цифрой указывают степень окисления элемента; FeO — оксид железа (II); Fe_2O_3 — оксид железа (III); P_2O_3 — оксид фосфора (III); P_2O_5 — оксид фосфора (V).

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ

Почти все химические элементы образуют оксиды. Не получены до настоящего времени только оксиды трех элементов — гелия, неона и аргона.

<i>Способ получения</i>	<i>Примеры</i>
1. Металл + кислород → оксид, неметалл + кислород → оксид	$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$, $4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$
2. Нерастворимое основание $\xrightarrow[\text{оксид}]{\text{вода}}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{t}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
3. Соль $\xrightarrow{\text{t}}$ оксид + оксид*	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
4. Кислота $\xrightarrow{\text{t}}$ оксид + вода	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{t}} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Сложное вещество + + кислород → оксид + оксид	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \uparrow$, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

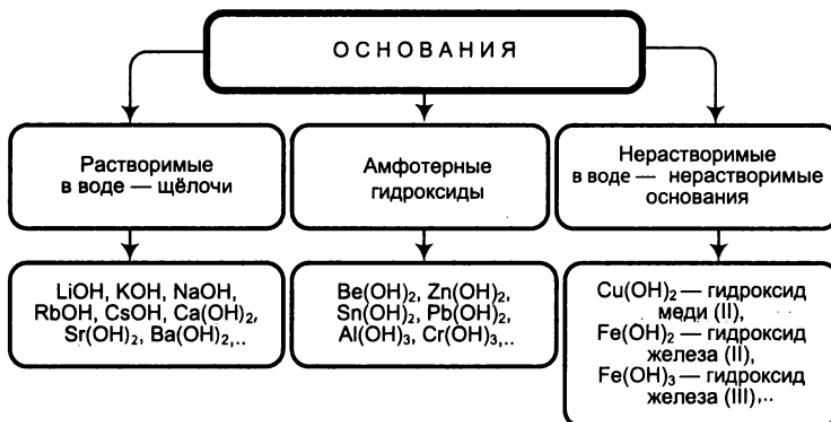
* По схеме соль $\xrightarrow{\text{t}}$ могут идти и более сложные реакции, например:
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{t}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{FeSO}_4 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + \text{O}_2$,
 $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$; $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} \xrightarrow{\text{t}} \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$;
 $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \xrightarrow{\text{t}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$; $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{\text{t}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$.

2.5. ОСНОВАНИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Основания — это сложные вещества, в состав которых входят атомы металла и гидроксогруппы OH^- .

$\text{Me}^{+n}(\text{OH})_n^{-1}$ — общая формула оснований
Ме — металл
 n — степень окисления металла

Исключением является основание NH_4OH (гидроксид аммония), которое не содержит атомов металла.



Названия оснований составляют из слова «гидроксид» и названия металла в родительном падеже: KOH — гидроксид калия; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — гидроксид магния; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция; $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия.

Если элемент образует несколько оснований, то после названия элемента в скобках римской цифрой указывается степень его окисления: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III); $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — гидроксид хрома (II); $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — гидроксид хрома (III).

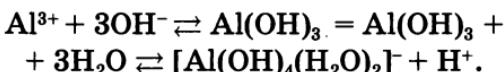
2.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

<i>Щелочи</i>	<i>Нерастворимые основания</i>
1. Действие на индикаторы: фенолфталеин — малиновый цвет, метилоранж — желтый цвет, лакмус — синий цвет	—
2. Основание + кислота → → соль + вода $2\text{KOH} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	1. Основание + кислота → → соль + вода $2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
3. Щелочь + кислотный оксид → → соль + вода $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2. Основание $\xrightarrow{\text{t}^\circ}$ оксид + + вода $2\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O},$ $\text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Амфотерные гидроксиды</i>	
1. Амфотерный гидроксид + кислота → соль + вода ⇒ $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
2. Амфотерный гидроксид + щелочь → соль + вода ⇒ $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2^{**} + 2\text{H}_2\text{O}$	

* р — растворимая соль, н — нерастворимое основание.

** в растворе образуется гидрокомплекс тетрагидроксоциникат (II) натрия — $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

У амфотерных гидроксидов в кислой среде равновесие смещается в сторону образования солей, а в щелочной — в сторону образования гидрокомплексов:



Щелочи — едкие вещества; они разъедают кожу и ткани. Поэтому со щелочами нужно обращаться осторожно!

**При попадании щелочи на кожу необходимо
смыть ее большим количеством воды.**

2.7. ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЙ

Способ получения

1. Активный металл + вода \rightarrow щелочь + водород
(только металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba)
2. Основной оксид + вода \rightarrow щелочь
(только оксиды Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , CaO , SrO , BaO).
3. Соль 1 + щелочь \rightarrow соль 2 + нерастворимое основание
р р р н

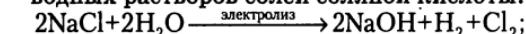
4. Электролиз растворов солей

Примеры

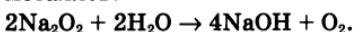
1. $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$,
 $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$
2. $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$,
 $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$
3. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$,
р р р н
 $\text{FeCl}_3 + 3\text{KOH} \rightarrow 3\text{KCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$,
р р р н
 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow^*$
р р р н
4. $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaOH}; ^{**}$

* При недостатке щелочи; при избытке — $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

**По способу 4 в технике обычно получают щелочи путем электролиза водных растворов солей соляной кислоты:

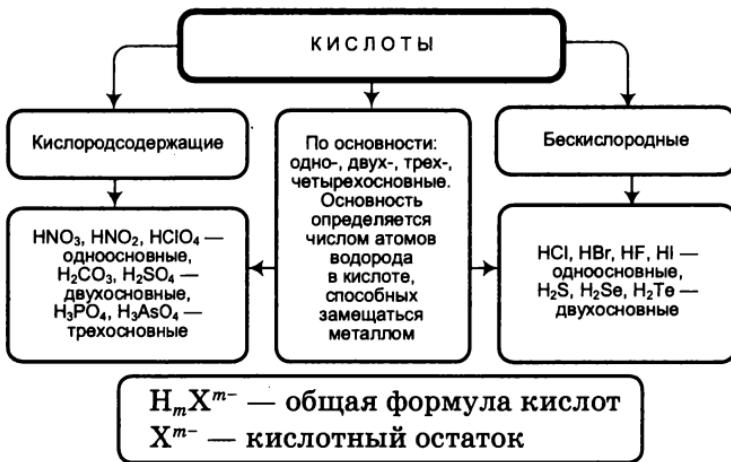


Растворы щелочей образуются также при действии воды на пероксиды натрия и калия, а также при разложении водой алкоголятов металлов:



2.8. КИСЛОТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Кислоты — это сложные вещества, в состав которых входят атомы водорода, способные замещаться на металл, и кислотный остаток.



Названия бескислородных кислот составляют из названия неметалла + буква O + слово «водородная»: HCl — хлороводородная кислота; HBr — бромоводородная кислота, H₂S — сероводородная кислота.

Названия кислородсодержащих кислот составляются из названия элемента, образующего кислоту, с прибавлением окончания -ная, -вая, если степень окисления элемента соответствует номеру его группы (в периодической системе), а по мере понижения степени окисления элемента суффиксы меняются в таком порядке: HClO₄⁺⁷ — хлорная кислота; HClO₃⁺⁵ — хлорноватая кислота; HClO₂⁺³ — хлористая кислота; HClO⁺¹ — хлорноватистая кислота; HNO₃ — азотная кислота; HNO₂ — азотистая кислота; H₃AsO₄ — мышьяковая кислота; H₃AsO₃ — мышьяковистая кислота.

Если элемент образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с большим содержанием атомов кислорода добавляется префикс «орт», а к названию кислоты с меньшим содержанием атомов кислорода — префикс «мета»: H₃PO₄ — ортофосфорная кислота, HPO₃ — метаfosфорная кислота.

Номенклатура кислот, их ангидридов и кислотных остатков представлена в табл. 6 (см. с. 36–37).

2.9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

Химические свойства	Примеры
1. Действие на индикаторы: метилоранж — розовый цвет, лакмус — красный цвет	$\text{HCl} + \text{лакмус} \rightarrow \text{красный цвет}$ $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{L} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
2. Кислота + основание \rightarrow соль + вода	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. Кислота + основной оксид \rightarrow соль + вода	$2\text{HNO}_3 + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HCl} + \text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. Кислота + активный металл* \rightarrow соль + водород кислота + неактивный металл** \rightarrow	$2\text{HCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{HCl} + \text{Cu} \rightarrow$
5. Кислота 1 + соль 1 \rightarrow кислота 2 + соль 2 (если образуется осадок, газ, слабый электролит)	$2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$, $(\text{конц.}) \quad \text{сухая соль}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
6. Разложение некоторых кислот при нагревании	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

* При взаимодействии HNO_3 с металлами водород не выделяется (образуются газы NO_2 , NO , NH_3). Характер взаимодействия кислородосодержащих кислот с металлами и неметаллами на примере разбавленных и концентрированных азотной и серной кислот рассматривается в разделах 9.4 и 9.5.

** По своей активности металлы располагаются в ряд, называемый рядом активности, или электрохимическим рядом напряжений металлов.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li Rb K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

Активные металлы

Неактивные металлы

Активность металлов возрастает

Активность металлов уменьшается

Большинство кислот растворимо в воде. Некоторые кислородосодержащие кислоты (например, HNO_3 , HMnO_4 , HClO_4) в водном растворе являются сильными окислителями, а такие бескислородные кислоты, как HCl , H_2S , — сильными восстановителями (см. раздел 9.3).

Номенклатура

Кислота		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
HF	Фтороводородная (плавиковая)	F ⁻	Фторид
HCl	Хлороводородная (соляная)	Cl ⁻	Хлорид
HBr	Бромоводородная	Br ⁻	Бромид
HI	Иодоводородная	I ⁻	Иодид
H ₂ S	Сероводородная	HS ⁻ S ²⁻	Гидросульфид Сульфид
H ₂ SO ₄	Серная	HSO ₄ ⁻ SO ₄ ²⁻	Гидросульфат Сульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	HSO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	Гидросульфит Сульфит
HNO ₃	Азотная	NO ₃ ⁻	Нитрат
HNO ₂	Азотистая	NO ₂ ⁻	Нитрит
HPO ₃	Метаfosфорная	PO ₃ ⁻	Метаfosфат
H ₃ PO ₄	(Орто)fosфорная	H ₃ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Дигидроfosфат Гидроfosфат Фосфат
H ₄ P ₂ O ₇	Дифосфорная (пироfosфорная)	H ₂ P ₂ O ₇ ⁻ H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ HP ₂ O ₇ ³⁻ P ₂ O ₇ ⁴⁻	Тригидроfosфат Дигидроfosфат Гидроfosфат Дифосфат
H ₃ AsO ₄	Мышьяковая	H ₂ AsO ₄ ⁻ HAsO ₄ ²⁻ AsO ₄ ³⁻	Дигидроарсенат Гидроарсенат Арсенат
H ₃ AsO ₃	Мышьяковистая	H ₂ AsO ₃ ⁻ HAsO ₃ ²⁻ AsO ₃ ³⁻	Дигидроарсенит Гидроарсенит Арсенит
HMnO ₄	Марганцевая	MnO ₄ ⁻	Перманганат
HClO ₄	Хлорная	ClO ₄ ⁻	Перхлорат
H ₂ CrO ₄	Хромовая	HCrO ₄ ⁻ CrO ₄ ²⁻	Гидрохромат Хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	Двуххромовая	HCr ₂ O ₇ ⁻ Cr ₂ O ₇ ²⁻	Гидродихромат Дихромат
H ₂ S ₂ O ₇	Дисерная	HS ₂ O ₇ ⁻ S ₂ O ₇ ²⁻	Гидродисульфат Дисульфат
H ₂ MnO ₄	Марганцовистая	HMnO ₄ ⁻ MnO ₄ ²⁻	Гидроманганат Манганат
H ₃ BO ₃	Борная	H ₂ BO ₃ ⁻ HBO ₃ ²⁻ BO ₃ ³⁻	Дигидроборат Гидроборат Борат
H ₂ CO ₃	Угольная	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Гидрокарбонат Карбонат
H ₂ SiO ₃	Кремниевая	SiO ₃ ²⁻	Силикат
CH ₃ COOH	Уксусная	CH ₃ COO ⁻	Ацетат

Таблица 6

КИСЛОТ

Название соли по кислотному остатку	Ангидрид	
	Формула	Название
Фторид	Нет	Нет
Хлорид	Нет	Нет
Бромид	Нет	Нет
Иодид	Нет	Нет
Гидросульфид Сульфид	Нет Нет	Нет Нет
Гидросульфат Сульфат	SO ₃	Серный
Гидросульфит Сульфит	SO ₂	Сернистый
Нитрат	N ₂ O ₅	Азотный
Нитрит	N ₂ O ₃	Азотистый
Метаfosфат	P ₂ O ₅	Fосфорный
Дигидроfosфат Гидроfosфат Fосфат	P ₂ O ₅	Fосфорный
Тригидроfosфат Дигидроfosфат Гидроfosфат Dифосфат	P ₂ O ₅	Fосфорный
Дигидроарсенат Гидроарсенат Арсенат	As ₂ O ₅	Мышьяковый
Дигидроарсенит Гидроарсенит Арсенит	As ₂ O ₃	Мышьяковистый
Перманганат	Mn ₂ O ₇	Марганцовый
Перхлорат	Cl ₂ O ₇	Хлорный
Гидрохромат Хромат	CrO ₃	Хромовый
Гидродихромат Дихромат	Cr ₂ O ₃	Хромовый
Гидродисульфат Дисульфат	SO ₃	Серный
Гидроманганинат Манганинат	MnO ₃	Марганцовистый
Дигидроборат Гидроборат Борат	B ₂ O ₃	Борный
Гидрокарбонат Карбонат	CO ₂	Угольный
Силикат	SiO ₂	Кремниевый
Ацетат	(CH ₃ CO) ₂ O	Уксусный

2.10. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТ

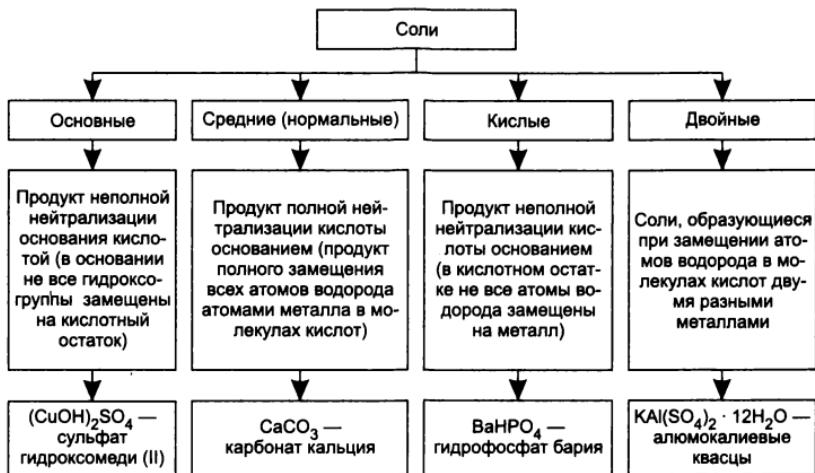
<i>Способ получения</i>	<i>Примеры</i>
1. Кислотный оксид + (ангидрид) + вода → кислота	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
2. Соль 1 + кислота 1 → → соль 2 + кислота 2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $3\text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4$, 2NaCl (твердая соль) + H_2SO_4 (конц.) → $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (газ)↑, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
3. Водород + + неметалл → газ, газ $\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$ кис- лота (растворение газа в воде) — этим способом получают только бескислородные кислоты	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} \uparrow$, $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$, HCl (газ) $\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$ HCl (кислота), H_2S (газ) $\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}}$ H_2S (кислота)
4. Элемент + сильный окислитель [H_2SO_4 (конц.) или HNO_3 (разб.)] → кислота + + оксиды	$2\text{P} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) → $2\text{H}_3\text{PO}_4 +$ $+ 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{P} + 5\text{HNO}_3$ (разб.) + $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$

Кислоты разрушают кожу и ткани.
Поэтому с кислотами нужно обращаться
очень осторожно!

При попадании кислоты на кожу или одежду ее необходимо нейтрализовать раствором соды,
а затем смыть водой.

2.11. СОЛИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Соли — это сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов и кислотные остатки.



$M_m^{+n}X_n^{-m}$ — общая формула средней соли

Ме — металл

Х — кислотный остаток

n — степень окисления металла

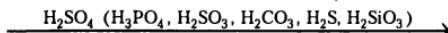
m — степень окисления кислотного остатка

Название средних солей составляют из названия аниона (кислотного остатка) в именительном падеже и название катионов в родительном падеже. Например: NaCl — хлорид калия; KNO_3 — нитрат калия; CaCO_3 — карбонат кальция; FeCl_2 — хлорид железа (II); FeCl_3 — хлорид железа (III); FeSO_4 — сульфат железа (II); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III); $\text{Cu(OH)}_2\text{NO}_3$ — нитрат гидроксомеди; $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ — тригидрофосфат натрия, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромокальциевые квасцы.

2.12. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДНИХ СОЛЕЙ

Свойства средних солей можно представить в виде следующих схем:

1. Соль 1 + кислота 1 → соль 2 + кислота 2
(образование осадка ↓ или газа ↑)



(каждая предыдущая кислота вытесняет из соли последующую).

2. Соль 1 + щелочь → соль 2 + нерастворимое основание

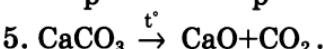
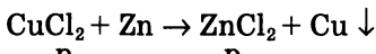
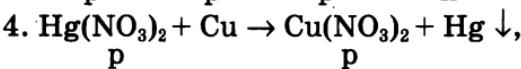
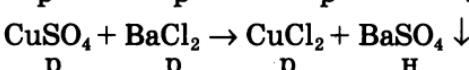
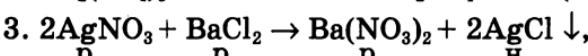
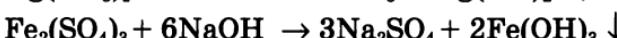
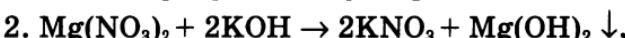
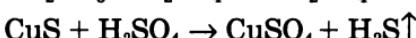
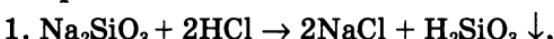
3. Соль 1 + соль 2 → соль 3 + соль 4
р р р н

4. Соль 1 + металл 1 → соль 2 + металл 2
р р

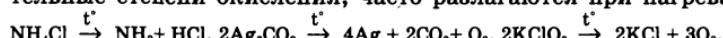
(металл 1 должен быть активнее металла 2)

5. Разложение некоторых солей при нагревании*.

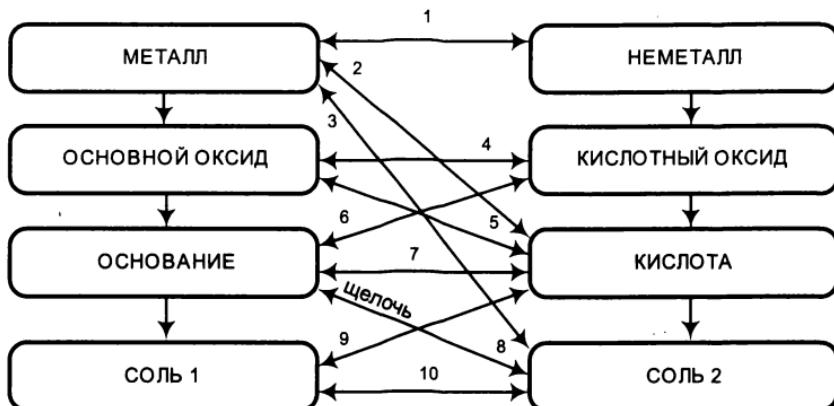
Примеры



* Большинство средних солей представляют собой кристаллические вещества с ионной структурой, имеют высокие температуры плавления и кипения, поэтому при нагревании не разлагаются. Однако соли аммония и малоактивных металлов слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высокие положительные степени окисления, часто разлагаются при нагревании:



2.13. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ СОЛЕЙ



1. $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$
 2. $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
 3. $\text{Zn} + \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sn}$
 4. $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
 5. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 6. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
 7. $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
 8. $2\text{NaOH} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$
 9. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
 10. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{BaSO}_4\downarrow$
- р р р н

Таблицу растворимости солей, оснований и кислот в воде см. в приложении 3 (с. 276–277).

При написании уравнений реакций взаимодействия металлов с растворами солей необходимо помнить, что металл из раствора соли вытесняется более активным металлом. Например, в ряду металлов Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, являющегося частью электрохимического ряда напряжений металлов (см. с. 35), каждый предыдущий металл вытесняет все последующие в этом ряду металлы из водных растворов их солей.

2.14. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛЫХ СОЛЕЙ

<i>Способ получения</i>	<i>Примеры</i>
1. Реакция неполной нейтрализации кислоты основанием: кислота (избыток) + основание (недостаток) → → кислая соль + вода	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ дигидрофосфат бария $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ гидрофосфат бария
2. Реакция кислоты и средней соли той же кислоты: соль средняя + кислота → кислая соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4,$ гидросульфат натрия $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ гидрокарбонат кальция
3. Реакция гидролиза* некоторых средних солей: средняя соль + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ кислая соль + щелочь (знак \rightleftharpoons означает, что реакция обратима)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{KOH}$ гидросульфид калия

Названия кислых солей составляют добавлением к наименованию аниона соответствующей средней соли приставки «гидро-» и, при необходимости, соответствующего числительного: K_2HPO_4 — гидрофосфат калия; KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия; $\text{Na}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)$ — тригидрофосфат натрия.

* В результате такой реакции может быть получена кислая соль, но это не является способом получения кислой соли.

2.15. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ

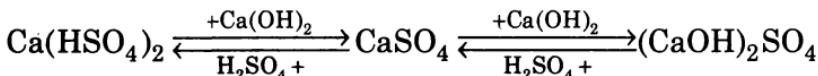
<i>Способ получения</i>	<i>Примеры</i>
1. Реакция неполной нейтрализации основания кислотой: основание (избыток) + + кислота (недостаток) → основная соль + вода	$\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{FeOH}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ нитрат гидроксожелеза (III) $\text{Cu(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ сульфат гидроксомеди
2. Реакция неполного обмена средней соли и щелочи: средняя соль + щелочь → основная соль + средняя соль	$2\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CaOH})_2\text{SO}_4$, $\text{FeCl}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{KCl}$
3. Реакция гидролиза некоторых средних солей: средняя соль + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ основная соль + кислота	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOHCl} + \text{HCl}$, хлорид гидроксоцинка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOHNO}_3 + \text{HNO}_3$ нитрат гидроксомеди

Название основных солей составляют добавлением к названию аниона (кислотного остатка) соответствующей средней соли приставки «гидроксо-»: $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — хлорид гидроксомагния; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — хлорид дигидроксоалюминия; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — карбонат гидроксомеди; $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нитрат дигидроксожелеза.

2.16. ВЗАИМОСВЯЗЬ СРЕДНИХ, КИСЛЫХ И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ



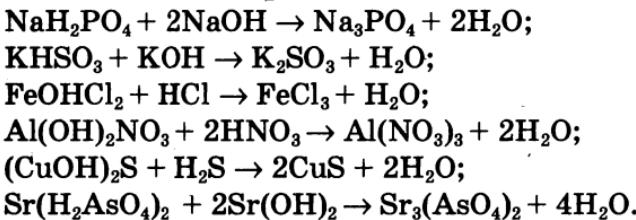
Например:



В этой схеме идут следующие реакции:

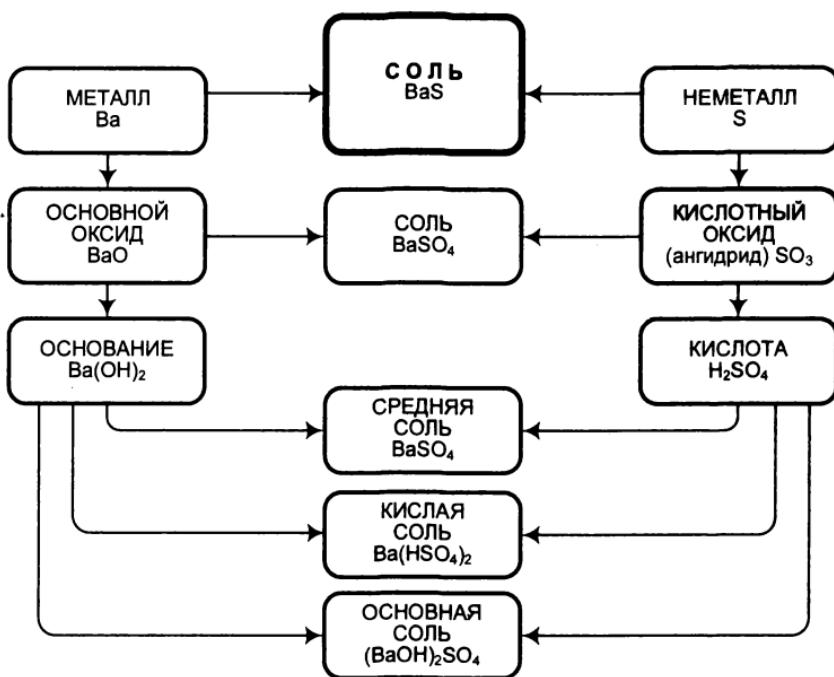
- 1) $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2;$
- 2) $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
- 3) $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CaOH})_2\text{SO}_4;$
- 4) $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
- 5) $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
- 6) $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Приведем еще несколько примеров перехода от кислых и основных солей к средним:



Таким образом, кислые соли можно получить при избытке кислоты (реакции 1, 5), а основные соли — при избытке основания (реакции 3, 6). При получении средних солей из кислых нужно к кислой соли прибавить основание (реакция 2), а из основных — к основной соли прибавить кислоту (реакция 4).

2.17. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ СОЕДИНЕНИЙ



В приведенной схеме получения веществ одного класса из веществ другого класса можно выделить две линии генетической связи, одна из которых идет от металла (в данном случае от Ba): Ba → BaO → Ba(OH)₂ → BaSO₄ → → Ba(HSO₄)₂ → (BaOH)₂SO₄, а другая — от неметалла (в данном случае от S): S → SO₃ → H₂SO₄ → BaSO₄ → Ba(HSO₄)₂ → → (BaOH)₂SO₄.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Д. И. Менделеев считал основной характеристикой элементов их атомный вес (атомную массу). Расположив все известные элементы в порядке возрастания их атомных масс, он обнаружил связь свойств химических элементов с их атомными массами и в 1869 г. сформулировал Периодический закон:

«...Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса».

В такой формулировке (несмотря на огромное естественнонаучное и философское значение самого закона) физический смысл обобщенных Д. И. Менделеевым фактов долгое время оставался непонятным (из-за отсутствия в XIX в. каких-либо представлений о сложности строения атома). В 1913 г. ученик Резерфорда Г. Мозли установил закон, согласно которому стало возможным однозначно определять заряд ядра любого элемента и тем самым его порядковый номер в периодической системе. Закон Г. Мозли подтвердил правильность расположения элементов в таблице. Современная формулировка Периодического закона звучит следующим образом:

«Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов».

На основании Периодического закона Д. И. Менделеев составил периодическую систему элементов, т. е. систему классификации химических элементов, позволяющую выявлять связи между элементами, характеризующими их различие и сходство. Периодический закон и основанную на нем периодическую систему можно выразить в форме таблицы. Периодическая таблица является графическим изображением периодической системы. Периодическая система едина, а ее табличное изображение может иметь различные формы (см. приложения 1, 2) (с. 272–275).

3.1. НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАТЫ, ИМЕЮЩИЕ ОТНОШЕНИЕ К ОТКРЫТИЮ И РАЗВИТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

1. В 1829 г. немецкий ученый И. В. Деберейнер опубликовал таблицу, в которой в группы по 3 элемента объединялись элементы со сходными свойствами (триады Деберейнера).
2. В 1863 г. английский ученый Дж. Ньюлендс расположил по 8 элементов в каждой группе (закон октав Ньюлендса), повторение свойств наблюдалось на 8-м элементе, считая от исходного.
3. В 1864 г. немецкий ученый Ю. Л. Мейер расположил 44 элемента в 6 вертикальных столбцах в соответствии с их валентностью по водороду.
4. В 1869 г. русский ученый Д. И. Менделеев открыл периодический закон и опубликовал свой первый вариант периодической системы химических элементов.
5. В 1875 г. французский ученый П. Э. Лекок де Буабодран открыл новый элемент галлий, существование и свойства которого предсказал Д. И. Менделеев, назвавший этот элемент «экаалюминий».
6. В 1879 г. шведский ученый Л. Ф. Нильсон открыл новый элемент скандий, существование и свойства которого предсказал Д. И. Менделеев, назвавший этот элемент «экабор».
7. В 1886 г. немецкий ученый К. Винклер открыл новый элемент германий, существование и свойства которого предсказал Д. И. Менделеев, назвавший этот элемент «экасилиций».
8. В 1893–1898 гг. английский ученый В. Рамзай открыл сначала инертный газ аргон, а позже и другие инертные газы, которые в современном варианте периодической системы химических элементов занимают главную подгруппу VIII группы.

3.2. СТРАНИЦЫ ЖИЗНИ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (1834–1907)

Дмитрий Иванович Менделеев родился в городе Тобольске 27 января 1834 г. В Тобольской гимназии он получил среднее образование, после чего поступил в Петербургский педагогический институт и окончил его с золотой медалью в 1855 г.

В 1856 г. защитил магистерскую диссертацию, а в 1865 г. был избран профессором Петербургского университета, в котором в течение 25 лет вел научную и педагогическую работу.

Самым важным результатом научной деятельности Д. И. Менделеева было открытие Периодического закона и создание периодической системы химических элементов. Известны и другие работы Д. И. Менделеева: «Исследование водных растворов по удельному весу», «О соединении спирта с водой», «Понимание растворов как ассоциаций», книга «Основы химии». Теория растворов, разработанная Д. И. Менделеевым, является фундаментом современной теории о растворах.

Наряду с научной и педагогической деятельностью Д. И. Менделеев уделял внимание и развитию промышленности России: изучил технологию добычи и переработки нефти, внес определенный вклад в развитие металлургии на востоке России, выдвинул задачу получения железа и стали из руды.

В 1892 г. Д. И. Менделеев назначается хранителем Палаты мер и весов и сочетает эту работу с большой научной деятельностью до последних дней своей жизни.

Открытие Периодического закона Д. И. Менделеевым и создание им периодической системы химических элементов явились триумфом в развитии химии XIX столетия. Накопившиеся к этому времени знания о свойствах 63 химических элементов были приведены Д. И. Менделеевым в строгий порядок (табл. 7). С открытием Периодического закона появилась возможность предвидеть и описывать новые элементы и их соединения (см. с. 46, 47).

**Элементы, расположенные Д. И. Менделеевым
в порядке возрастания их атомных масс**

<i>Химический элемент</i>	<i>Химический знак</i>	<i>Атомная масса</i>	<i>Порядковый номер</i>	<i>Формула высшего оксида</i>	<i>Валентность в высшем оксиде</i>	<i>Форма летучего водородного соединения</i>	<i>Валентность в соединении с водородом</i>
водород	H	1	1	H ₂ O	1	—	—
гелий	He	4	2	—	—	—	—
литий	Li	7	3	Li ₂ O	1	—	—
бериллий	Be	9	4	BeO	2	—	—
бор	B	11	5	B ₂ O ₃	3	—	—
углерод	C	12	6	CO ₂	4	CH ₄	4
азот	N	14	7	N ₂ O ₅	5	NH ₃	3
кислород	O	16	8	—	—	H ₂ O	2
фтор	F	19	9	—	—	HF	1
неон	Ne	20	10	—	—	—	—
натрий	Na	23	11	Na ₂ O	1	—	—
магний	Mg	24	12	MgO	2	—	—
алюминий	Al	27	13	Al ₂ O ₃	3	—	—
кремний	Si	28	14	SiO ₂	4	SiH ₄	4
фосфор	P	31	15	P ₂ O ₅	5	PH ₃	3
сера	S	32	16	SO ₃	6	H ₂ S	2
хлор	Cl	35	17	Cl ₂ O ₇	7	HCl	1
аргон	Ar	40	18	—	—	—	—

3.3. СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

(см. Приложения 1, 2) (с. 272–275)



Период — это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания порядкового номера от первого *s*-элемента (ns^1) до шестого *p*-элемента (ns^2np^6)

Каждый период (кроме первого) начинается активным щелочным металлом и заканчивается инертным газом, перед которым стоит активный неметалл (галоген).



Группа — это вертикальный ряд элементов, обладающих однотипным электронным строением и являющихся химическими аналогами.

В периодической системе каждый элемент имеет строго определенный порядковый номер и занимает строго определенное место.



4. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

4.1. АТОМНОЕ ЯДРО. ИЗОТОПЫ

Атом состоит из ядра, в котором сосредоточена основная масса атома, и движущихся вокруг него электронов.

Атомное ядро заряжено положительно и состоит из протонов и нейтронов. Таким образом, атом характеризуют три элементарные частицы (табл. 8).

Таблица 8

Характеристики элементарных частиц

Название частицы	Символ	Заряд		Масса	
		Кулон (Кл)	Относительная единица	кг	а. е. м.
Протон	${}_1^1 p$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Нейтрон	${}_0^1 n$	0	0	$1,7 \cdot 10^{-27}$	1
Электрон	\bar{e}	$1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,0005486

$$N({}_1^1 p) = Z = N_{\text{пор.}}$$

$N({}_1^1 p)$ — число протонов в ядре атома; Z — заряд ядра; $N_{\text{пор.}}$ — порядковый номер в периодической системе.

$$N({}_0^1 n) = A - N({}_1^1 p) = A - Z$$

$$N({}_1^1 p) + N({}_0^1 n) = A$$

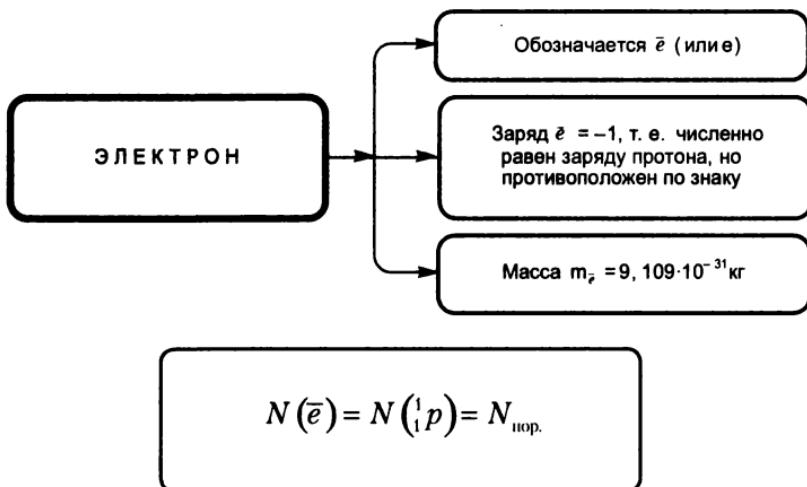
A — массовое число; $A \equiv A_r$ (целое число).

Атомы одного элемента, которые имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называются *изотопами*. Изотопы содержат одинаковое число протонов и разное число нейтронов. Например, известны атомы водорода с массовыми числами 1, 2 и 3: ${}_1^1 H$ — протий, ${}_1^2 H$ — дейтерий, ${}_1^3 H$ — тритий (${}_1^1 H$, ${}_1^2 D$, ${}_1^3 T$).

У хлора 2 изотопа: ${}_{17}^{35} Cl$ ($A_r = 35$; 77,3%) и ${}_{17}^{37} Cl$ ($A_r = 37$; 22,7%). $A_r(Cl)_{\text{ср}} = (35 \cdot 77,3 + 37 \cdot 22,7) : 100 = 35,454$. Эта величина является средней для двух изотопов хлора; она приведена для хлора в периодической системе Д. И. Менделеева.

4.2. СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Электрон — от греч. elektron (янтарь).



$N(\bar{e})$ — число электронов в атоме

$N(^1_1 p)$ — число протонов в атоме

$N_{\text{нор.}}$ — порядковый номер элемента в периодической системе.

В 1924 г. Луи де Бройль установил двойственную природу электрона: электрон — частица и волна.

Движение электрона в атоме изучает квантовая механика.

Согласно квантово-механической теории, электроны, двигаясь в атоме, образуют так называемое электронное облако. На рис. 1 приведена форма электронного облака атома водорода.

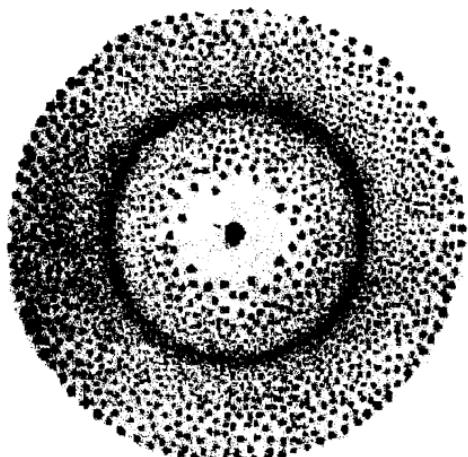


Рис. 1
Электронное
облако водорода
с неравномерной
плотностью

Электронное облако — это модель состояния электрона в атоме.

Область пространства вокруг атомного ядра, где энергетически выгоднее всего находится электрону, называется *орбиталью*.

Энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел: n , l , m_l , m_s (табл. 9).

Квантовые числа n , l , m_l , m_s точно характеризуют поведение электрона в атоме водорода. Для многоэлектронных атомов точного решения квантовая механика не дает. Законы движения электронов в квантовой механике описываются уравнением Шредингера, которое играет в квантовой механике такую же роль, какую законы Ньютона в классической механике. Поскольку электрон обладает свойствами частицы и волны одновременно, то его движение можно описать с помощью некой волновой функции ψ . Физический смысл волновой функции $\psi(x, y, z)$ заключается в том, что квадрат этой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в точке пространства с координатами x , y , z .

Квантовые числа

<i>№</i>	<i>Название квантового числа</i>	<i>Символ (обозначение)</i>	<i>Какие значения принимает</i>	<i>Что характеризует (определяет)</i>
1	<i>Главное</i>	<i>n</i>	$n = 1, 2, 3, \dots, 7, \dots \infty$	Энергию энергетического уровня (размер электронного облака)
2	<i>Орбитальное (побочное)</i>	<i>l</i>	$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$	Энергию энергетического подуровня (форму электронного облака, рис. 2).
3	<i>Магнитное</i>	<i>m_l</i>	$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ всего $(2l + 1)$ значений	Направленность (ориентацию) электронного облака в пространстве (рис. 2, 4)
4	<i>Спиновое</i>	<i>m_s</i>	$m_s = +\frac{1}{2}$ $m_s = -\frac{1}{2}$	Способ движения (спин) электрона вокруг своей оси (собственный момент количества движения электрона в атоме)

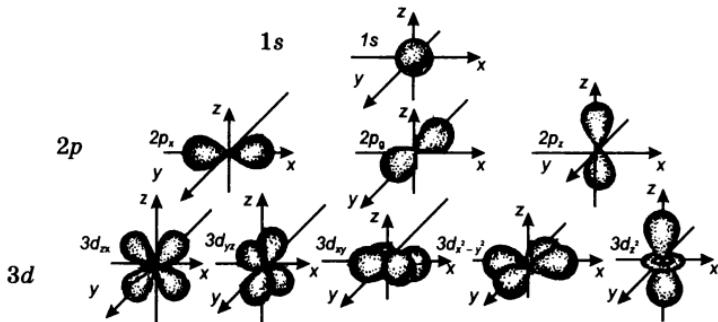
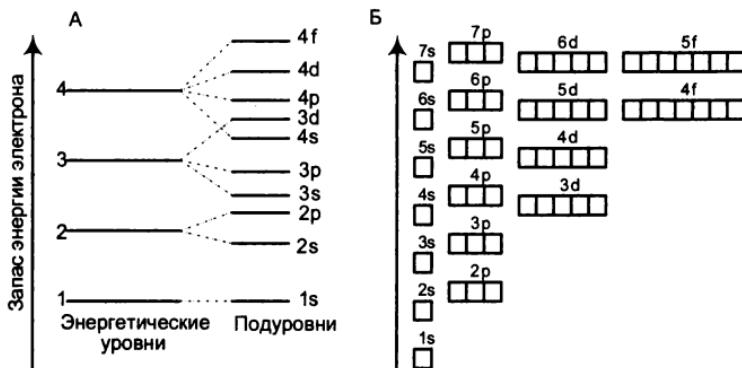


Рис. 2
Формы и пространственная ориентация электронных облаков 1s, 2p, 3d

4.3. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА



А — электронные облака с близкой энергией в атоме составляют электронный слой, энергетический уровень (э. у.), который обозначается цифрами 1, 2, 3, 4... Э. у. характеризует энергию связи электрона с ядром. Э. у. образует энергетические подуровни (э. п.): s, p, d, f.

Б — Э. п. могут обозначаться в виде квантовых ячеек: $\square \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ — свободная, заполненные наполовину и полностью заполненная ячейки.



Число орбиталей по энергетическим подуровням отвечает формуле $2l + 1$.

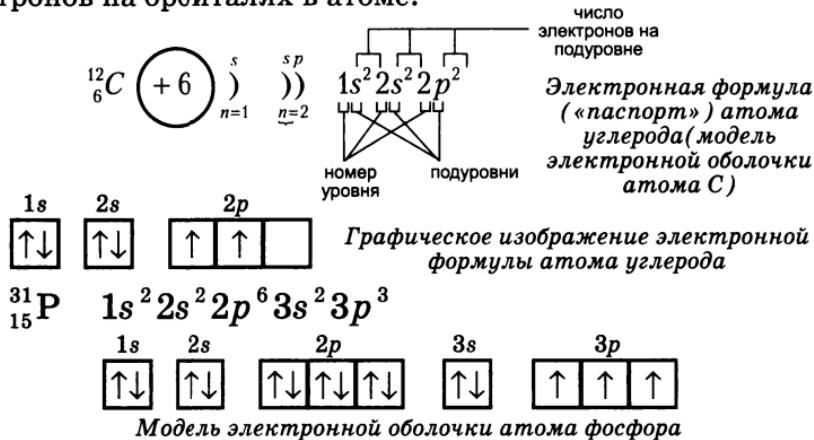
$$N_0 = n^2,$$

$$N(\bar{e})_{\max} = 2n^2$$

N_0 — общее число орбиталей, $N(\bar{e})_{\max}$ — общее (максимальное) число электронов в слое, n — главное квантовое число.

4.4. ЭЛЕКТРОННАЯ ФОРМУЛА АТОМА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

Электронная формула показывает распределение электронов на орбиталах в атоме:



Формирование электронной оболочки атома происходит в соответствии с тремя принципами: **принципом минимума энергии**, определяющим заполнение атомных орбиталей с наименьшей энергией ($1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s$); **принципом (запрет) Паули**, диктующий присутствие на атомной орбитали не более 2 электронов с противоположно направленными спинами; и **правилом Хунда**, предписывающим заполнение атомных орбиталей электронами так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Химические элементы по строению их атомов можно классифицировать следующим образом:

<i>Тип элемента</i>	<i>Электронная конфигурация валентных электронов</i>
s-элементы — металлы IA, IIA групп и неметаллы ₁ H и ₂ He	$\dots ns^{1-2}$
p-элементы — металлы и неметаллы от IIIA до VIIA групп, исключая ₁ H, ₂ He	$\dots ns^2 np^{1-6}$
d-элементы — металлы от IB до VIIIB групп	$(n-1)d^{1-10} ns^{2(1)}$
f-элементы — металлы лантаноиды (№№ 58–71) и актиноиды (№№ 90–103)	$(n-1)d^1(n-2)f^{1-14} ns^2$, но есть и исключения

Российским ученым Клечковским было сформулировано правило (**правило Клечковского**), согласно которому «уровни и подуровни атомов заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$. При одном и том же значении суммы $(n + l)$ заполнение подуровней происходит в порядке увеличения главного квантового числа n ».

Пример. Для энергетического подуровня $4s$ сумма $(n + l) = 4$, а для подуровня $3d$ сумма $(n + l) = 3 + 2 = 5$. Поэтому, по правилу Клечковского, сначала заполняется подуровень $4s$, а затем $3d$. На подуровнях $3d$, $4p$ и $5s$ сумма $(n + l) = 5$. В этом случае заполнение идет в порядке $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$.

В табл. 10, 11 и на рис. 5 показан порядок заполнения электронных энергетических подуровней в атомах элементов в соответствии с правилом Клечковского.



Рис. 5
Последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в атоме

Из правила Клечковского встречаются исключения, когда энергии близких подуровней незначительно отличаются друг от друга. Например, подуровень $5d$ заполняется одним электроном ($5d^1$) раньше, чем $4f$, а $6d^{1-2}$ — раньше, чем $5f$.

Согласно принципу наименьшей энергии, электрону выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего» уровня еще не заполнен (табл. 11, рис. 5).

Распределение электронов в атоме

<i>Квантовые</i>		
<i>главное</i> <i>n</i>	<i>орбитальное</i> <i>l</i>	<i>магнитное</i> <i>m_l</i>
<i>Уровень</i>	<i>Подуровень</i>	<i>Орбита</i>
<i>(K) n = 1</i>	<i>l = 0 (1s)</i>	<i>m_l = 0</i>
<i>(L) n = 2</i>	<i>l = 0 (2s)</i>	<i>m_l = 0</i>
	<i>l = 1 (2p)</i>	<i>m_l = -1, 0, +1</i>
<i>(M) n = 3</i>	<i>l = 0 (3s)</i>	<i>m_l = 0</i>
	<i>l = 1 (3p)</i>	<i>m_l = -1, 0, +1</i>
	<i>l = 2 (3d)</i>	<i>m_l = -2, -1, 0, +1, +2</i>
<i>(N) n = 4</i>	<i>l = 0 (4s)</i>	<i>m_l = 0</i>
	<i>l = 1 (4p)</i>	<i>m_l = -1, 0, +1</i>
	<i>l = 2 (4d)</i>	<i>m_l = -2, -1, 0, +1, +2</i>
	<i>l = 3 (4f)</i>	<i>m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3</i>

Все элементы в периодической системе делят по характеру заполнения их атомов электронами на 4 типа:

- *s*-элементы: заполняется электронами *s*-подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода (всего 14 элементов): H, He, Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, Fr, Ra.

- *p*-элементы: заполняется электронами *p*-подуровень внешнего уровня. К ним относятся последние 6 элементов каждого периода (всего 30 элементов): B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar; Ga, Ge, As, Se, Br, Kr; In, Sn, Sb, Te, I, Xe; Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

по энергетическим уровням и подуровням

числа		
спиновое m_s $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	Максимальное число электронов на подуровне $N(\bar{e})_{max} =$ $2(2l + 1)$	Максимальное число электронов на энергети- ческом уровне $N(\bar{e})_{max} = 2n^2$
<i>Графическое изображение заполненного подуровня</i>		
1s	2 ($1s^2$)	$1s^2 \Rightarrow 2 \bar{e}$
2s	2 ($2s^2$)	$2s^2 2p^6 \Rightarrow 8 \bar{e}$
2p	6 ($2p^6$)	
3s	2 ($3s^2$)	$3s^2 3p^6 3d^{10} \Rightarrow 18 \bar{e}$
3p	6 ($3p^6$)	
3d	10 ($3d^{10}$)	
4s	2 ($4s^2$)	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \Rightarrow 32 \bar{e}$
4p	6 ($4p^6$)	
4d	10 ($4d^{10}$)	
4f	14 ($4f^{14}$)	

• *d*-элементы: заполняется электронами *d*-подуровень второго снаружи уровня. К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, располагающиеся между *s*- и *p*-элементами (всего 32 элемента): Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg; Ac, Ku.

• *f*-элементы: заполняется электронами *f*-подуровень третьего снаружи уровня. К ним относятся лантаноиды и актиноиды (всего 28 элементов): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (лантаноиды); Th, Pa, U, Nb, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr (актиноиды) (см. приложения 1 и 2).

Распределение электронов в атомах для элементов

Период	Z	Эле- мент	n = 1	n = 2		n = 3		
			1s	2s	2p	3s	3p	3d
1	1	H	1					
	2	He	2					
	3	Li	2	1				
	4	Be	2	2				
	5	B	2	2	1			
2	6	C	2	2	2			
	7	N	2	2	3			
	8	O	2	2	4			
	9	F	2	2	5			
	10	Ne	2	2	6			
	11	Na	2	2	6	1		
	12	Mg	2	2	6	2		
	13	Al	2	2	6	2	1	
3	14	Si	2	2	6	2	2	
	15	P	2	2	6	2	3	
	16	S	2	2	6	2	4	
	17	Cl	2	2	6	2	5	
	18	Ar	2	2	6	2	6	
	19	K	2	2	6	2	6	
	20	Ca	2	2	6	2	6	
4	21	Sc	2	2	6	2	6	1
	22	Ti	2	2	6	2	6	2
	23	V	2	2	6	2	6	3
	24	Cr	2	2	6	2	6	5
	25	Mn	2	2	6	2	6	5
	26	Fe	2	2	6	2	6	6
	27	Co	2	2	6	2	6	7
	28	Ni	2	2	6	2	6	8
	29	Cu	2	2	6	2	6	10
	30	Zn	2	2	6	2	6	10
	31	Ga	2	2	6	2	6	10
	32	Ge	2	2	6	2	6	10
	33	As	2	2	6	2	6	10
	34	Se	2	2	6	2	6	10
	35	Br	2	2	6	2	6	10
	36	Kr	2	2	6	2	6	10

Таблица 11

семи периодов (электронная конфигурация атома элемента)

Период	Z	Эле- мент	n = 1	n = 2		n = 3		
			1s	2s	2p	3s	3p	3d
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10
	38	Sr	2	2	6	2	6	10
	39	Y	2	2	6	2	6	10
	40	Zr	2	2	6	2	6	10
	41	Nb	2	2	6	2	6	10
	42	Mo	2	2	6	2	6	10
	43	Tc	2	2	6	2	6	10
	44	Ru	2	2	6	2	6	10
	45	Rh	2	2	6	2	6	10
	46	Pd	2	2	6	2	6	10
	47	Ag	2	2	6	2	6	10
	48	Cd	2	2	6	2	6	10
	49	In	2	2	6	2	6	10
	50	Sn	2	2	6	2	6	10
	51	Sb	2	2	6	2	6	10
	52	Te	2	2	6	2	6	10
	53	I	2	2	6	2	6	10
	54	Xe	2	2	6	2	6	10
	55	Cs	2	2	6	2	6	10
	56	Ba	2	2	6	2	6	10
	57	La	2	2	6	2	6	10
	58	Ce	2	2	6	2	6	10
	59	Pr	2	2	6	2	6	10
	60	Nd	2	2	6	2	6	10
6	61	Pm	2	2	6	2	6	10
	62	Sm	2	2	6	2	6	10
	63	Eu	2	2	6	2	6	10
	64	Gd	2	2	6	2	6	10
	65	Tb	2	2	6	2	6	10
	66	Dy	2	2	6	2	6	10
	67	Ho	2	2	6	2	6	10
	68	Er	2	2	6	2	6	10
	69	Tm	2	2	6	2	6	10

Продолжение табл. 11

<i>n</i> = 4				<i>n</i> = 5				<i>n</i> = 6				<i>n</i> = 7
4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
2	6			1								
2	6			2								
2	6	1		2								
2	6	2		2								
2	6	4		1								
2	6	5		1								
2	6	5		2								
2	6	7		1								
2	6	8		1								
2	6	10										
2	6	10		1								
2	6	10		2								
2	6	10		2	1							
2	6	10		2	2							
2	6	10		2	3							
2	6	10		2	4							
2	6	10		2	5							
2	6	10		2	6							
2	6	10		2	6			1				
2	6	10		2	6				2			
2	6	10		2	6	1			2			
2	6	10	2	2	6				2			
2	6	10	3	2	6				2			
2	6	10	4	2	6				2			
2	6	10	5	2	6				2			
2	6	10	6	2	6				2			
2	6	10	7	2	6				2			
2	6	10	7	2	6	1			2			
2	6	10	9	2	6				2			
2	6	10	10	2	6				2			
2	6	10	11	2	6				2			
2	6	10	12	2	6				2			
2	6	10	13	2	6				2			

Период	Z	Эле- мент	n = 1	n = 2		n = 3		
			1s	2s	2p	3s	3p	3d
6	70	Yb	2	2	6	2	6	10
	71	Lu	2	2	6	2	6	10
	72	Hf	2	2	6	2	6	10
	73	Ta	2	2	6	2	6	10
	74	W	2	2	6	2	6	10
	75	Re	2	2	6	2	6	10
	76	Os	2	2	6	2	6	10
	77	Ir	2	2	6	2	6	10
	78	Pt	2	2	6	2	6	10
	79	Au	2	2	6	2	6	10
	80	Hg	2	2	6	2	6	10
	81	Tl	2	2	6	2	6	10
	82	Pb	2	2	6	2	6	10
	83	Bi	2	2	6	2	6	10
	84	Po	2	2	6	2	6	10
	85	At	2	2	6	2	6	10
	86	Rn	2	2	6	2	6	10
	87	Fr	2	2	6	2	6	10
	88	Ra	2	2	6	2	6	10
	89	Ac	2	2	6	2	6	10
	90	Th	2	2	6	2	6	10
	91	Pa	2	2	6	2	6	10
	92	U	2	2	6	2	6	10
7	93	Np	2	2	6	2	6	10
	94	Pu	2	2	6	2	6	10
	95	Am	2	2	6	2	6	10
	96	Cm	2	2	6	2	6	10
	97	Bk	2	2	6	2	6	10
	98	Cf	2	2	6	2	6	10
	99	Es	2	2	6	2	6	10
	100	Fm	2	2	6	2	6	10
	101	Md	2	2	6	2	6	10
	102	No	2	2	6	2	6	10
	103	Lr	2	2	6	2	6	10
	104	Ku	2	2	6	2	6	10

Продолжение табл. 11

<i>n</i> = 4				<i>n</i> = 5				<i>n</i> = 6				<i>n</i> = 7
<i>4s</i>	<i>4p</i>	<i>4d</i>	<i>4f</i>	<i>5s</i>	<i>5p</i>	<i>5d</i>	<i>5f</i>	<i>6s</i>	<i>6p</i>	<i>6d</i>	<i>6f</i>	<i>7s</i>
2	6	10	14	2	6			2				
2	6	10	14	2	6	1		2				
2	6	10	14	2	6	2		2				
2	6	10	14	2	6	3		2				
2	6	10	14	2	6	4		2				
2	6	10	14	2	6	5		2				
2	6	10	14	2	6	6		2				
2	6	10	14	2	6	7		2				
2	6	10	14	2	6	9		1				
2	6	10	14	2	6	10		1				
2	6	10	14	2	6	10		2				
2	6	10	14	2	6	10		2	1			
2	6	10	14	2	6	10		2	2			
2	6	10	14	2	6	10		2	3			
2	6	10	14	2	6	10		2	4			
2	6	10	14	2	6	10		2	5			
2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
2	6	10	14	2	6	10		3	2	6	1	2
2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2
2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2		2

4.5. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Положение химического элемента в периодической системе определяется строением атома и его свойствами.

В периодах слева направо усиливаются неметаллические свойства элементов и увеличиваются значения их ОЭО¹, а в главных подгруппах та же тенденция наблюдается снизу вверх.

НОМЕР ПЕРИОДА	=	Число энергетических уровней в электронной оболочке атома
НОМЕР ГРУППЫ	=	Число валентных электронов в атоме элементов данной группы
	=	Высшая степень окисления атома элемента в соединении

Валентные электроны — это электроны последних энергетических уровней; они имеют максимальную энергию и принимают участие в образовании химической связи между атомами в молекулах (см. раздел 5).

В атомах элементов главных подгрупп (А) валентные электроны (в.э.) находятся на последнем (валентном) энергетическом уровне (в.у.), а в атомах элементов побочных подгрупп (В) — на последнем и предпоследнем.

$$N_{\text{пор.}} = +Z = N(^1_1 p) = N(\bar{e})$$

$N_{\text{пор.}}$ — порядковый номер, Z — заряд ядра, $N(^1_1 p)$ — число протонов, $N(\bar{e})$ — число электронов.

Пример: $^{28}_{14}\text{Si}$ $N_{\text{пор.}} = 14$, $Z = +14$,

$N(^1_1 p) = 14$, $N(^1_0 n) = 28 - 14 = 14$ (число нейтронов)

$^{14}_{14}\text{Si}$ — 3 период $\Rightarrow +14$)))

$^{14}_{14}\text{Si}$ — IV подгруппа $+4$)))) $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^2}_{\text{в. э. (в. у.)}}$

Максимальная степень окисления ($+4$) и максимальная валентность в соединениях равна IV: $\overset{+4}{\text{Si}} \overset{\text{IV}}{\text{O}_2}$; $\text{Si} \overset{\text{IV}}{\text{O}_2}$ (см. раздел 4.6).

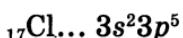
* ОЭО — относительная электроотрицательность (см. раздел 4.8).

4.6. ВАЛЕНТНОСТЬ. ОСНОВНОЕ И ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА

Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме, поскольку они принимают участие в образовании химической связи между атомами в молекулах соединений.

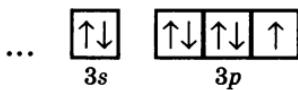
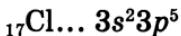
Основное состояние атома (состояние с минимальной энергией) характеризуется электронной конфигурацией атома, которая соответствует положению элемента в периодической системе.

Основное состояние атома хлора:

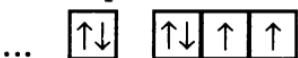
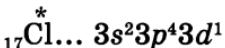
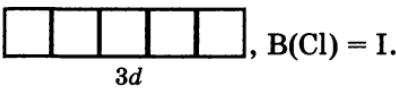


Валентность (*B*) хлора в основном состоянии равна единице, поскольку атом имеет один неспаренный электрон

Возбужденное состояние атома — это его новое энергетическое состояние с новым распределением электронов в пределах валентного уровня (рис. 6–8).



Основное состояние хлора



Возбужденные состояния хлора

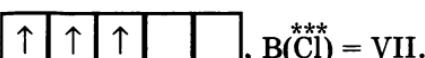
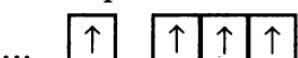
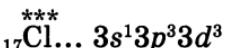
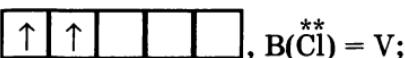
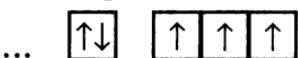
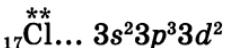


Рис. 6

Основное и возбужденные состояния атома хлора

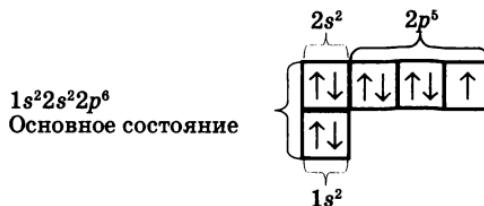


Рис. 7

Структура электронных оболочек атомов фтора и брома в основном (невозбужденном) состоянии и в состояниях различной степени возбуждения (у брома)

Атомы фтора, как видно из рис. 7, не могут иметь возбужденного состояния. То же относится и к атомам кислорода и азота.

Атом неона

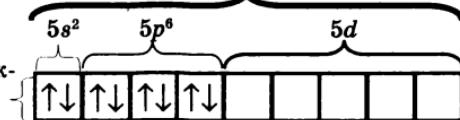


Число неспаренных электронов	Ковалентность элемента
-	0

Атом ксенона

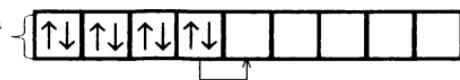
Внешний энергетический уровень

а) основное (невозбужденное состояние ... $5s^2 5p^6 5d^0$



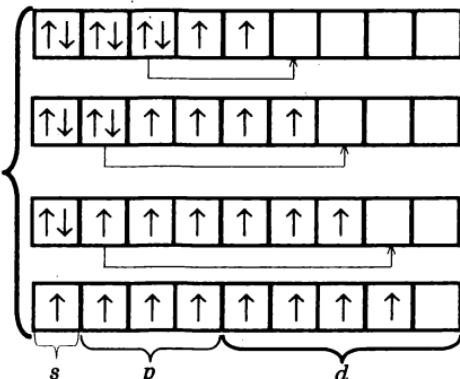
-	0
---	---

б) возбуждение атома (начальная стадия) ... $5s^2 5p^5 5d^1$



2	2
---	---

в) атом ксенона в различных состояниях возбуждения ... $5s^2 5p^4 5d^2$
... $5s^2 5p^3 5d^3$
... $5s^1 5p^8 5d^4$



4	4
---	---

6	6
---	---

8	8
---	---

Рис. 8

Структура электронных оболочек атомов неона и ксенона в основном (невозбужденном) состоянии и в состояниях различной степени возбуждения (у ксенона)

4.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМА

Энергия ионизации (I) — энергия, необходимая для превращения нейтрального атома в положительно заряженный ион или для отрыва электрона от нейтрального атома элемента: $\overset{\text{атом}}{\mathcal{E}^0} - \overset{\text{ион}}{\bar{e}} \rightarrow \overset{\text{ион}}{\mathcal{E}^+}$.

I измеряется в электронвольтах (эВ) на атом или килоджоулях на моль (кДж/моль);

$$1\text{эВ} = 1,60 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 96,32 \text{ кДж/моль.}$$

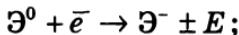
В табл. 12 приведены энергии ионизации атомов некоторых элементов.

Таблица 12

Энергии ионизации атомов некоторых элементов

<i>Характеристика процесса</i>	<i>Энергия ионизации, эВ</i>				
	<i>I₁</i>	<i>I₂</i>	<i>I₃</i>	<i>на 1 атом</i>	<i>на 1 эквивалент</i>
H – e → H ⁺	13,59	–	–	13,59	13,59
Li – e → Li ⁺	5,39	–	–	5,39	5,39
Na – e → Na ⁺	5,14	–	–	5,14	5,14
K – e → K ⁺	4,34	–	–	4,34	4,34
Rb – e → Rb ⁺	4,17	–	–	4,17	4,17
Cs – e → Cs ⁺	3,89	–	–	3,89	3,89
Ag – e → Ag ⁺	7,57	–	–	7,57	7,57
Cu – 2e → Cu ²⁺	7,72	20,29	–	28,01	14,00
Mg – 2e → Mg ²⁺	7,64	15,03	–	22,67	11,33
Ca – 2e → Ca ²⁺	6,11	11,86	–	17,97	8,98
Sr – 2e → Sr ²⁺	5,69	11,03	–	16,73	8,36
Ba – 2e → Ba ²⁺	5,21	10,00	–	15,21	7,60
Zn – 2e → Zn ²⁺	9,39	17,96	–	27,35	13,67
Al – 3e → Al ³⁺	5,98	18,82	28,44	53,24	17,74
Sn – 2e → Sn ²⁺	7,34	14,62	–	22,03	11,01
Pb – 2e → Pb ²⁺	7,41	15,03	–	22,45	11,22
Fe – 2e → Fe ²⁺	7,87	16,18	–	24,05	12,02

Энергия сродства к электрону (E) — энергия, выделяемая или поглощаемая при присоединении электрона к атому и превращении его в анион:



E измеряется в эВ/атом, кДж/моль.

Отрицательное значение энергии сродства к электрону означает, что присоединение электрона к атому требует затраты определенной энергии.

В табл. 13 приведены значения энергии сродства к электрону атомов некоторых элементов.

Таблица 13

Энергии сродства к электрону атомов некоторых элементов

Уравнение реакции	E , эВ/атом	Уравнение реакции	E , эВ/атом
$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^-$	-1,0	$\text{Li} + e \rightarrow \text{Li}^-$	+0,54
$\text{B} + e \rightarrow \text{B}^-$	+0,3	$\text{Mg} + e \rightarrow \text{Mg}^-$	-0,4
$\text{Be} + e \rightarrow \text{Be}^-$	-0,6	$\text{N} + e \rightarrow \text{N}^-$	-0,69
$\text{Br} + e \rightarrow \text{Br}^-$	+3,54	$\text{N} + 3e \rightarrow \text{N}^{3-}$	-23,7
$\text{C} + e \rightarrow \text{C}^-$	+2,08	$\text{Na} + e \rightarrow \text{Na}^-$	+1,21
$\text{C} + 4e \rightarrow \text{C}^{4-}$	-30,7	$\text{O} + e \rightarrow \text{O}^-$	+2,33
$\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-$	+3,82	$\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$	-6,76
$\text{F} + e \rightarrow \text{F}^-$	+3,62	$\text{P} + e \rightarrow \text{P}^-$	+0,9
$\text{H} + e \rightarrow \text{H}^-$	+0,75	$\text{S} + e \rightarrow \text{S}^-$	+1,04
$\text{Hg} + e \rightarrow \text{Hg}^-$	+1,53	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-3,47
$\text{I} + e \rightarrow \text{I}^-$	+3,23	$\text{Si} + e \rightarrow \text{Si}^-$	+2,0
$\text{K} + e \rightarrow \text{K}^-$	+0,69		

Как следует из табл. 12, для щелочных металлов характерны наименьшие значения энергии ионизации, и они уменьшаются в ряду Li, Na, K, Rb, Cs. Наибольшим сродством к электрону обладают *p*-элементы VII группы периодической системы. Для большинства металлов и благородных газов характерны малые и даже отрицательные значения энергии сродства к электрону (см. табл. 13). Количественной зависимости между величинами первого потенциала ионизации и сродства к электрону не установлено.

4.8. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Электроотрицательность — способность атома к приобретению отрицательного заряда при образовании химической связи (способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны).

Электроотрицательность (ЭО) выражается как полу-сумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{I + E}{2}.$$

Значения электроотрицательности элементов по Полингу приведены в табл. 14.

Для удобства на практике пользуются относительными значениями электроотрицательности (ОЭО) (табл. 15). ОЭО лития принята за единицу.

Электроотрицательность элементов

Пе- риод	Группы							
	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII
I	H 2,20							
II	Li 0,98	Be 1,57						
III	Na 0,93	Mg 1,31						
IV	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83 Co 1,88
V	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb —	Mo 2,16	Tc —	Ru — Rh 2,28
VI	Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf —	Ta —	W 2,36	Re —	Os — Ir 2,20
VII	Fr —	Ra —	Ac —					

Cs, K, Na, Ca, Mg, Al, Si, H, P, C, S, Br, Cl, N, O, F →
ОЭО возрастает

В периодах ОЭО возрастает слева направо, в главных подгруппах она возрастает снизу вверх. При химических реакциях электроны смещаются ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$) или переходят к атомам элементов ($2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$), обладающих большей ОЭО.

Л. Полингом разработана так называемая термохимическая система, согласно которой электроотрицательность атомов A и B определяют исходя из энергий связи A—B, A—A и B—B.

Таблица 14

по Полингу

Группы								
VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	0
								He —
			B 2,04	C 2,55	N 3,44	O 3,44	F 3,98	Ne —
			Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar —
Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr —
Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te —	I 2,66	Xe —
Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po —	At —	Rn —

Электроотрицательность атомов используется в физико-химических исследованиях. Зная ЭО, можно определить, например, полярность ковалентной связи. Относительная электроотрицательность может служить мерой неметалличности химических элементов: чем больше ОЭО, тем элемент сильнее проявляет неметаллические свойства. Как следует из табл. 15, у элемента азота, например ($\text{OEO} = 3,0$) неметаллические свойства выражены в большей степени, чем у серы ($\text{OEO} = 2,5$).

Таблица 15

Относительная электроотрицательность атомов

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3		Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,6 Co 1,7 Ni 1,8
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,5	Nb 1,7			Ru 2,0 Rh 2,1 Pb 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7		Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6	
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4				Os 2,1 Ir 2,1 Pt 2,1
	Hg 1,8		Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

Таким образом, ОЭО определяет полярность связи, которую атом данного элемента может образовать с атомами других элементов.

4.9. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА ПО ЕГО ПОЛОЖЕНИЮ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ (ПС)

План характеристики

1. Положение элемента в ПС (порядковый номер, период, группа, подгруппа).

2. Строение атома (заряд ядра (Z) и его состав) — число протонов $N(^1_1 p)$, нейтронов $N(^1_0 n)$, электронов $N(\bar{e})$ в атоме; структура электронной оболочки атома, электронная формула (конфигурация) валентных уровней (в. у.), валентность в основном и возбужденных состояниях.

3. Тип элемента (s -, p -, d -, f - элемент), (металл, неметалл), формула высшего оксида и соответствующего ему гидроксида; уравнения реакций, которые доказывают характер оксида и гидроксида (основной, кислотный или амфотерный).

Пример 1

Дать характеристику элементов № 56 и № 16 по их положению в ПС.

1. Элемент № 56 — барий ${}_{56}^{+} \text{Ba}$, период 6, группа II, главная подгруппа.

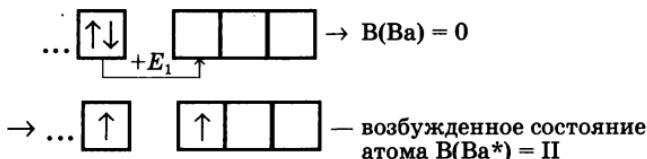
2. $Z = +56, N(^1_1 p) = 56; N(\bar{e}) = 56,$

$$N(^1_0 n) = A - N(^1_1 p) = 137 - 56 = 81.$$

Электронная формула:

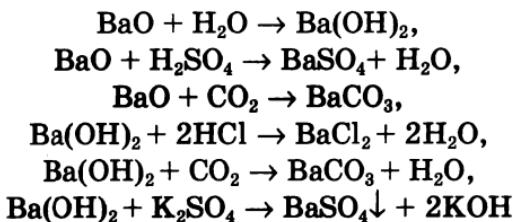
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \frac{6s^2}{\text{в. у.}}$$

${}_{56}^{+} \text{Ba} \dots 6s^2 6p^0$ — основное состояние атома



3. Барий — *s*-элемент, металл. Высший оксид BaO — основной оксид, Ba(OH)₂ — основание (щелочь).

Основной характер BaO и Ba(OH)₂ можно доказать следующими реакциями:



Пример 2

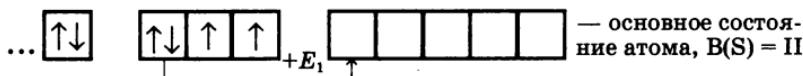
1. Элемент № 16 — сера ₁₆S, период 3, главная подгруппа.

2. $Z = +16, N(^1_1 p) = 16, N(\bar{e}) = 16;$

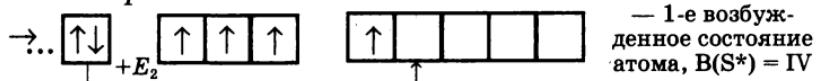
$N(^1_0 n) = 32 - 16 = 16.$

Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 \frac{3s^2 3p^4}{\text{в. у.}}$

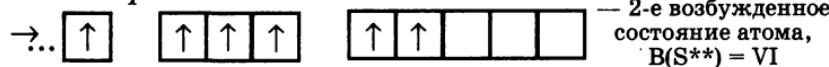
₁₆S... $3s^2 3p^4 3d^0$



$3s^2 3p^3 3d^1$

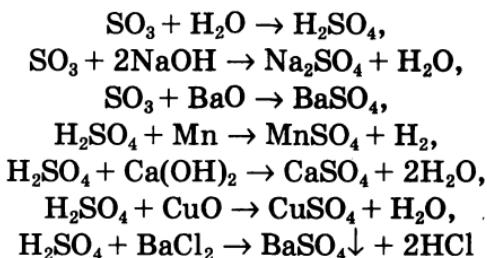


$3s^2 3p^3 3d^2$



* Валентный уровень.

3. Сера — *p*-элемент, неметалл. Сера имеет переменную валентность: II, IV, VI. Высший оксид SO_3 — кислотный оксид (ангидрид), H_2SO_4 — кислота. Кислотный характер высшего оксида SO_3 и его гидрата H_2SO_4 можно доказать следующими реакциями:



Приведенные характеристики конкретных элементов — бария (№ 56) и серы (№ 16) показывают, что элемент барий является типичным металлом, а его высший оксид BaO и соответствующий ему гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$ проявляют свойства типичных основного оксида и основания. Элемент сера — это типичный неметалл, а его высший оксид SO_3 и соответствующая ему кислота H_2SO_4 проявляют свойства типичных кислотного оксида (ангидрида) и кислоты. Таким образом, давая характеристику элементу по его положению в периодической системе, можно в определенной мере предсказать свойства неизвестных элементов, стоящих по соседству с ними, — как в группе, так и в периоде, как это сделал Д. И. Менделеев, предсказав свойства галлия, скандия и германия еще в 1869 году, а открыты они были в 1875, 1879 и 1886 годах соответственно (см. раздел 3.1).

5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Химическая связь, осуществляемая общими электронными парами, называется *ковалентной*.

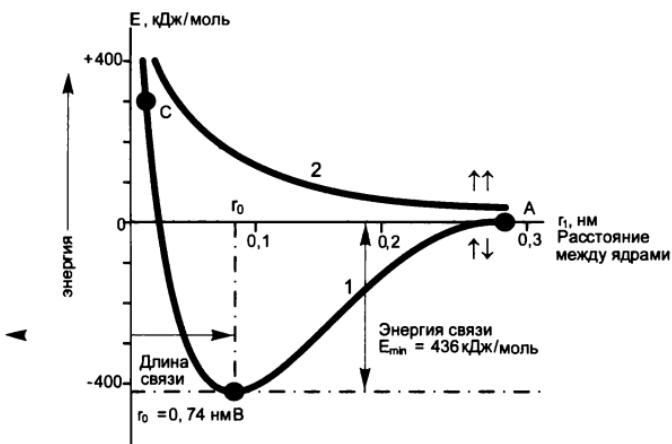


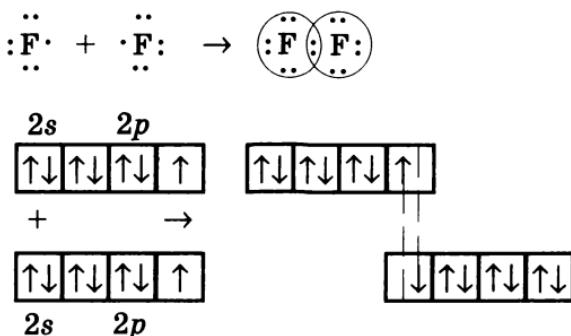
Рис. 9
Зависимость потенциальной энергии (E) от расстояния между ядрами (r) для молекулы H_2

Как видно из рис. 9, минимум на кривой 1 соответствует энергии связи в молекуле H_2 (это максимальная энергия, выделяемая при образовании молекулы H_2 , спины антипараллельны $\uparrow\downarrow$). Если спины параллельны (в одном направлении $\uparrow\uparrow$) (кривая 2), то потенциальная энергия системы из двух атомов непрерывно возрастает при их сближении, и, следовательно, химическая связь не образуется.

5.1. КОВАЛЕНТНАЯ НЕПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Осуществляется общей электронной парой, образующей симметричное электронное облако. Этот вид связи возникает между атомами с одинаковой электроотрицательностью: H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, C, P, As, PH₃, CS₂ (табл. 16).

Пример образования молекулы F₂ из атомов:



По характеру перекрывания электронных облаков различают σ - и π -связи: при σ -связи происходит однократное перекрывание облаков p на линии, соединяющей центры атомов (рис. 10), а при π -связи — двукратное перекрывание электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов (рис. 11). На рис. 12 и 13 показано схематическое изображение σ - и π -связей в молекулах кислорода и азота.

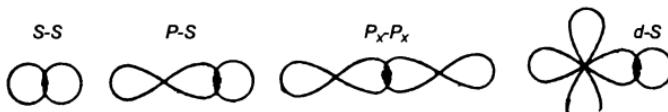


Рис. 10
Примеры образования σ -связей

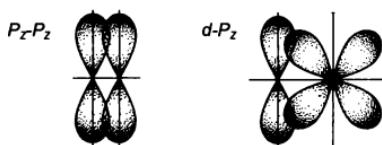


Рис. 11
Примеры образования π -связей

В молекуле кислорода O_2 одна σ -связь и одна π -связь, а в молекуле азота одна σ -связь и две π -связи.

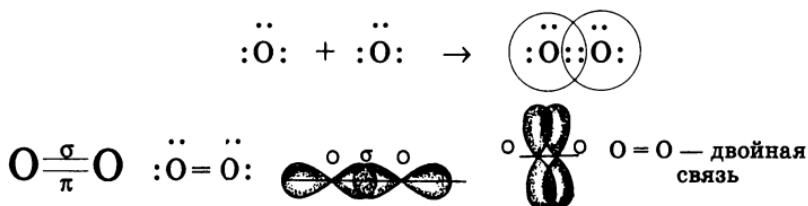


Рис. 12
Две p -связи (σ - и π -связь) в молекуле кислорода

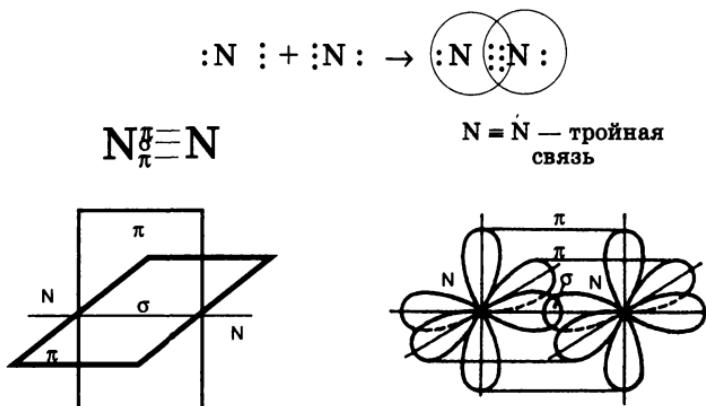


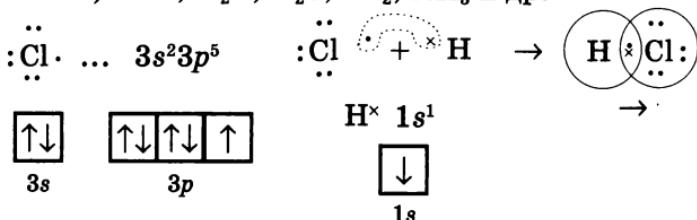
Рис. 13
Схематическое изображение
 σ - и π -связей в молекуле азота

Таблица 16
Параметры ковалентной неполярной связи в молекулах H_2 , F_2 , O_2 , N_2

Молекула	Связь	Кратность связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
H_2	H-H	1	0,074	436
F_2	F-F	1	0,142	139
O_2	O=O	2	0,121	494
N_2	N≡N	3	0,109	945

5.2. КОВАЛЕНТНАЯ ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Образуется между атомами с различной электроотрицательностью (как правило, между атомами различных неметаллов): HCl, H₂O, H₂S, CO₂, NH₃ и др.



$\text{OЭO(H)} = 2,1$, $\text{OЭO(Cl)} = 3,0$. $\text{OЭO(Cl)} > \text{OЭO(H)}$, поэтому общая электронная пара смещена в сторону хлора (показано стрелкой).

Схема образования ковалентной полярной связи в молекулах некоторых соединений показана на рис. 14, а характер ковалентной связи — в табл. 17.

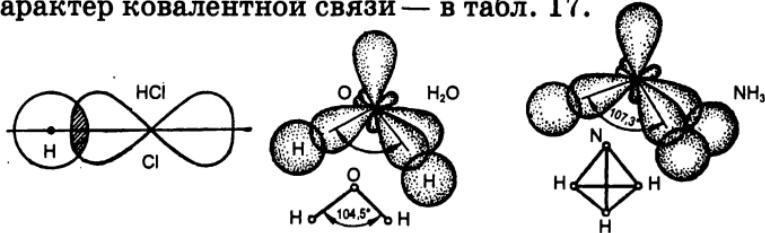


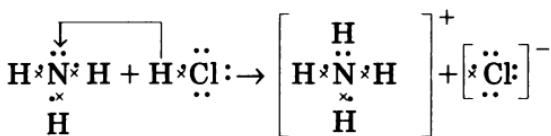
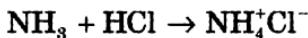
Рис. 14
Образование ковалентной полярной связи
в молекулах HCl, H₂O, NH₃

Таблица 17

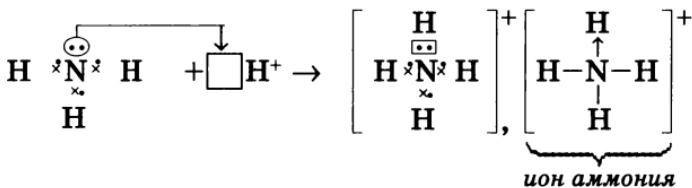
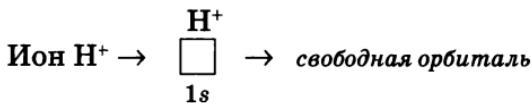
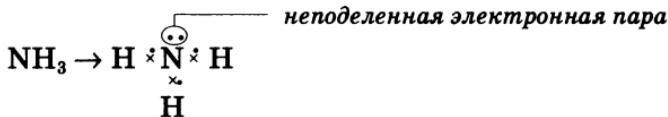
Характер ковалентной связи в галогеноводородах

Молекула	Электронная формула	$\Delta \text{OЭO}$	Характер ковалентной связи
H ₂	H:H	$\Delta \text{OЭO}(\text{H}-\text{H}) = 0$	Неполярная
I ₂	I:I	$\Delta \text{OЭO}(\text{I}-\text{I}) = 0$	Неполярная
HI	H: $\ddot{\text{I}}$:	$\Delta \text{OЭO}(\text{H}-\text{I}) = 0,5$	Слабополярная
HBr	H: $\ddot{\text{Br}}$:	$\Delta \text{OЭO}(\text{H}-\text{Br}) = 0,7$	Среднеполярная
HCl	H: $\ddot{\text{Cl}}$:	$\Delta \text{OЭO}(\text{H}-\text{Cl}) = 0,9$	
HF	H: $\ddot{\text{F}}$:	$\Delta \text{OЭO}(\text{H}-\text{F}) = 1,9$	Сильнополярная

5.3. ОБРАЗОВАНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ПО ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОМУ МЕХАНИЗМУ



Образование иона NH_4^+ можно показать схемой:

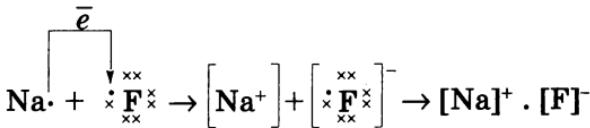
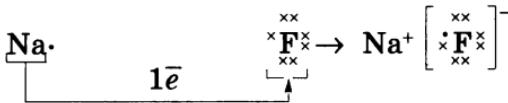
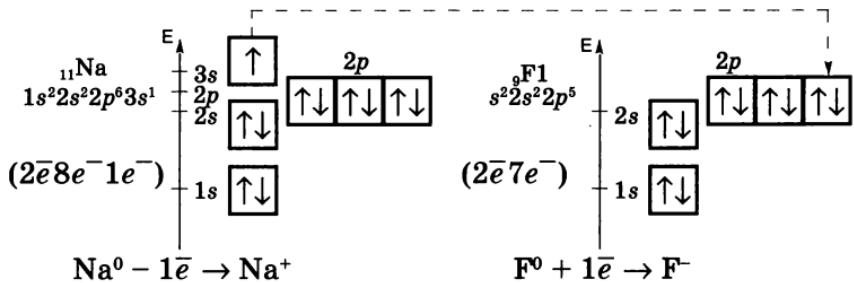
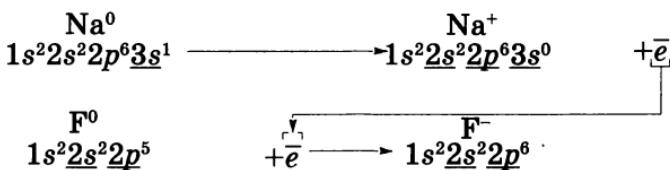


Атом N — донор (предоставляет неподеленную пару электронов \odot), ион H^+ — акцептор (предоставляет свободную орбиталь $\boxed{}$).

Образованную по указанному механизму ковалентную связь часто называют *донорно-акцепторной*, или *координационной*, связью, хотя это название отражает лишь механизм связи, но не ее свойства.

5.4. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Образуется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных ионов.



(образуется ионная решетка)

Na^+ — катион, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , F^- , S^{2-} — простые ионы, F^- — анион, NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-} — сложные ионы.

Металлы главных подгрупп I и II групп с неметаллами главных подгрупп VI и VII групп периодической системы образуют наиболее типичные ионные соединения: NaF, K₂O, BaO, Rb₂S, LiCl, CaF₂ и др.

Как видно из приведенной ранее схемы, ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи, при которой общая электронная пара практически полностью смещена к одному из атомов. Мерой ионной связи в соединении служит разность между электроотрицательностями атомов элементов, образующих данное соединение. В ионном соединении ионы можно представить в виде электрических зарядов со сферической симметрией силового поля. Такие заряды могут притягивать к себе неограниченное число зарядов (ионов) противоположного знака. Поэтому основным отличием ионной связи от ковалентной является ее ненаправленность и ненасыщенность.

5.5. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь возникает между атомом водорода и другим более электроотрицательным атомом за счет сил электростатического притяжения по донорно-акцепторному механизму:

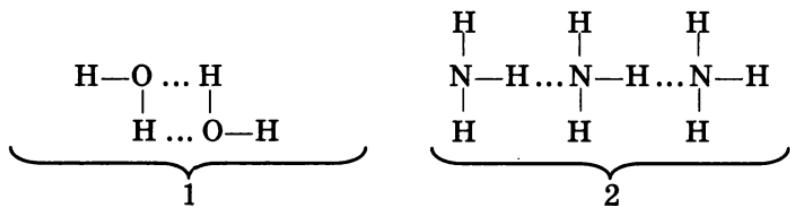
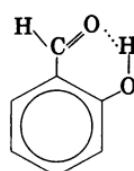


Схема межмолекулярной водородной связи:

1 — в молекулах воды; 2 — в молекулах аммиака (в жидком состоянии).

Энергия водородной связи составляет порядка десятков килоджоулей на моль.

Существует и внутримолекулярная водородная связь (например, в силициловом альдегиде):



5.6. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь — это взаимодействие, удерживающее атомы металлов в единой решетке. В образовании металлической связи участвуют валентные электроны металла, принадлежащие всему объему металла. В металле от атомов постоянно отрываются электроны, которые перемещаются по всей массе металла, как это показано на рис. 15. Атомы металла, лишенные электронов, превращаются в положительно заряженные ионы, которые снова стремятся притянуть к себе движущиеся электроны. Одновременно с этим другие атомы металла отдают свои электроны, и, таким образом, внутри металла постоянно циркулирует «электронный газ», который прочно связывает между собой все атомы металла.

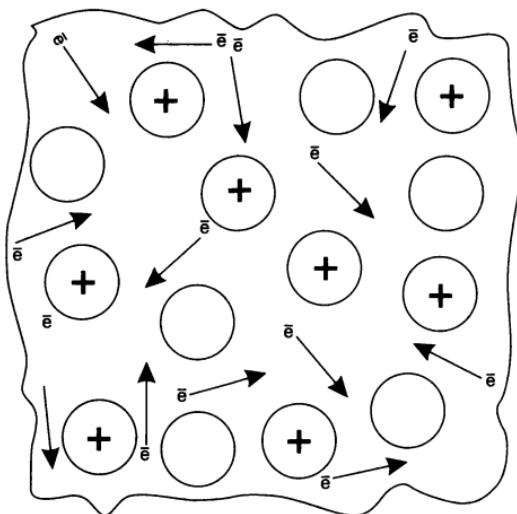


Рис. 15
Схема образования металлической связи

- — атомы металла;
- ⊕ — ионы металла;
- ~e — «электронный газ».

Для металлической связи характерно отсутствие направленности, обусловливающей пластичность металлов.

5.7. ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМА И ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ

Возбуждение атома приводит, как правило, к образованию «гибридных» орбиталей. Гибридизация орбиталей — это математическое описание явления, заключающегося в выравнивании энергий нескольких электронных подуровней и образовании за счет этого из всех различных участвующих в гибридизации обиталей равного числа одинаковых гибридных орбиталей.

Например, атом Be в возбужденном состоянии имеет две орбитали — *s* и *p*, обладающие разными энергиями. При образовании химических связей энергии усредняются, и новые «гибридные» орбитали имеют вид, показанный на рис. 16.

Представление о гибридизации атомных орбиталей было введено в химию Л. Полингом.



Рис. 16
Гибридизация орбиталей атома Be

Согласно концепции гибридизации атомных валентных орбиталей, в образовании ковалентных связей участвуют не «чистые» орбитали, а так называемые гибридные, усредненные по форме и размерам орбитали. Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, более прочная, чем связь с участием чистых *s*- и *p*-орбиталей, так как происходит большее перекрывание электронных облаков.

Схемы и некоторые типы гибридизации показаны на рис. 17, 18 и в табл. 18.

При образовании химической связи в молекуле BCl_3 у атома бора (электронная структура в возбужденном состоянии $1s^2 2s^1 2p^2$) в гибридизации участвуют орбитали одного s - и двух p -электронов (осуществляется sp^2 -гибридизация орбиталей центрального атома). Это приводит к образованию трех гибридных орбиталей под углом 120° (рис. 17).

В молекуле метана CH_4 при образовании связи атом углерода в возбужденном состоянии ($1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^3$) может присоединять четыре атома водорода. При этом у атома углерода подвергаются гибридизации орбитали одного s - и трех p -электронов — осуществляется sp^3 -гибридизация. Угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^\circ 28'$. Перекрыванием четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется прочная молекула метана с четырьмя одинаковыми связями (рис. 17 и 18).

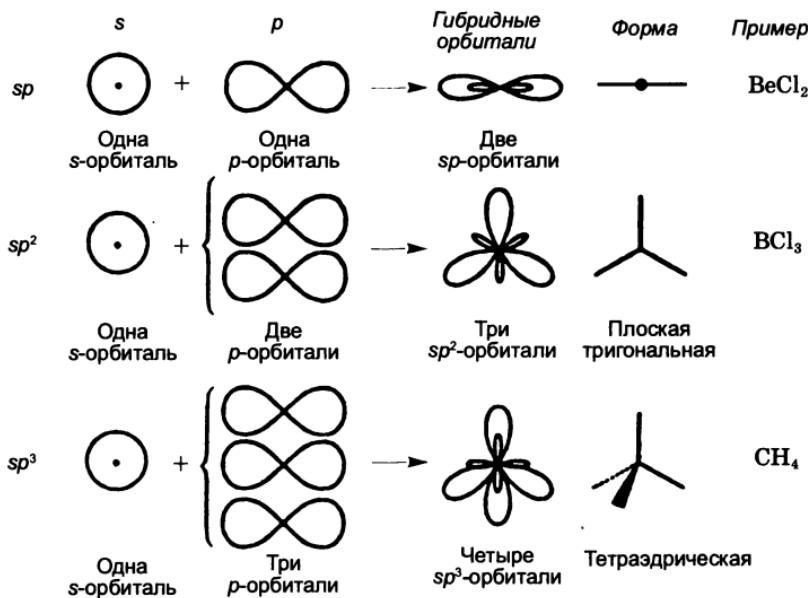


Рис. 17
Схема гибридизации при образовании химической связи в молекулах BeCl_2 , BCl_3 и CH_4

Типы гибридизации

<i>Тип молекулы</i>	<i>Тип гибридизации</i>	<i>Геометрическая форма</i>
AB_2	sp	Линейная
	p^2	Изогнутая
AB_3	sp^2, d^2s	Тригональная
	p^3, pd^2	Пирамидальная
AB_4	sp^3, d^3s	Тетрагональная
	dsp^2	Квадратичная
AB_5	sp^3d	Бипирамидальная
AB_6	$d^2sp^3,$	Октаэдрическая
AB_8	sp^3d^4	Кубическая

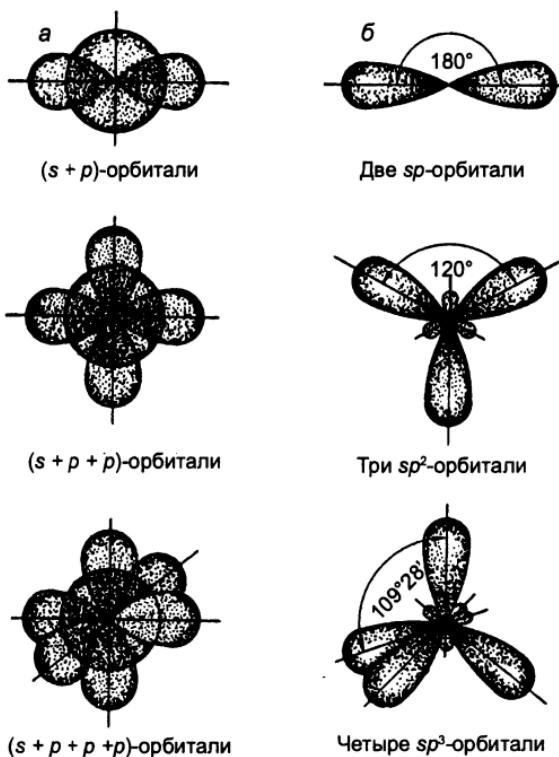


Рис. 18
Некоторые типы гибридизации валентных орбиталей
a — исходные орбитали; *б* — гибридные орбитали

5.8. ПОНЯТИЯ ВАЛЕНТНОСТИ И СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ В СВЕТЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Валентность — это способность химического элемента образовывать химические связи.

Чаще всего валентность атома определяется числом его неспаренных электронов, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

Степень окисления — условный заряд атома в соединении, если считать, что соединение состоит из ионов.

Численные значения валентности и степени окисления в соединениях могут как совпадать, так и отличаться друг от друга (табл. 19 и 20).

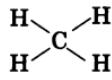
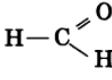
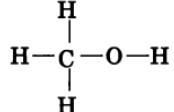
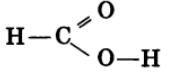
Таблица 19

**Валентность и степень окисления атомов
в веществах H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , N_2H_4**

<i>Химическая формула и название вещества</i>	<i>Графическая формула</i>	<i>Валентность атома</i>	<i>Степень окисления атома</i>
H_2 — водород	$H - H$	I	0
O_2 — кислород	$O = O$	II	0
F_2 — фтор	$F - F$	I	0
N_2 — азот	$N \equiv N$	III	0
NH_3 — аммиак	$H - \overset{3}{N} - H$ H	III	-3
N_2H_4 — гидразин	$H_{\backslash}^{-2} N - N^{-2} / H$ H' /	III	-2

Таблица 20

**Валентность и степень окисления атома углерода
в различных соединениях**

<i>Химическая формула и название соединения</i>	<i>Графическая формула</i>	<i>Валентность атома С</i>	<i>Степень окисления атома С</i>
CO_2 — оксид углерода (IV)	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	IV	+4
CH_4 — метан		IV	-4
CH_2O — муравьиный альдегид		IV	0
CH_3OH — метиловый спирт		IV	-2
HCOOH — муравьиная кислота		IV	+2

Численное значение высшей степени окисления атома элемента равно номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе Д. И. Менделеева. Понятие валентности более применимо к органическим соединениям, а понятие степени окисления чаще всего используется при изучении свойств неорганических соединений. В неорганической химии понятие валентности применяют, чтобы показать способность данного элемента к образованию определенного числа химических связей.

5.9. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. КРИСТАЛЛЫ. ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Вещества могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии или в виде плазмы (табл. 21).

Таблица 21

Агрегатное состояние вещества

Газообразное состояние	
В газах молекулы находятся на значительном удалении друг от друга, и поэтому газовое состояние характеризуется самыми малыми силами межмолекулярного взаимодействия по сравнению с жидким и твердым состояниями. Газ принимает объем и форму сосуда, в котором он находится	
Жидкое состояние	
В жидкости силы межмолекулярного взаимодействия больше, чем в газах, но еще недостаточны для сохранения объема и формы. Для жидкости характерны: близкий порядок, изотропия свойств, текучесть	
Твердое состояние	
кристаллическое	аморфное
В твердом веществе частицы находятся на очень близком расстоянии друг от друга, и силы взаимодействия между ними настолько велики, что твердые вещества имеют определенные форму и объем	
Для кристаллического состояния характерны: дальний порядок, анизотропия свойств, кристаллическая (упорядоченная) структура, определенная температура плавления	Для аморфного состояния характерны: близкий порядок, изотропия свойств, отсутствие кристаллической (упорядоченной) структуры, отсутствие определенной температуры плавления
Плазменное состояние	
Ионизированный газ, в котором объемные плотности положительных и отрицательных электрических зарядов равны. Наиболее характерно для космического пространства	

Кристаллы — это физические тела, частицы которых образуют кристаллическую решетку, обладают симметрией атомной структуры и анизотропией некоторых физических свойств.

В зависимости от природы частиц кристалла различают ионные, атомные, молекулярные и металлические решетки (рис. 19).

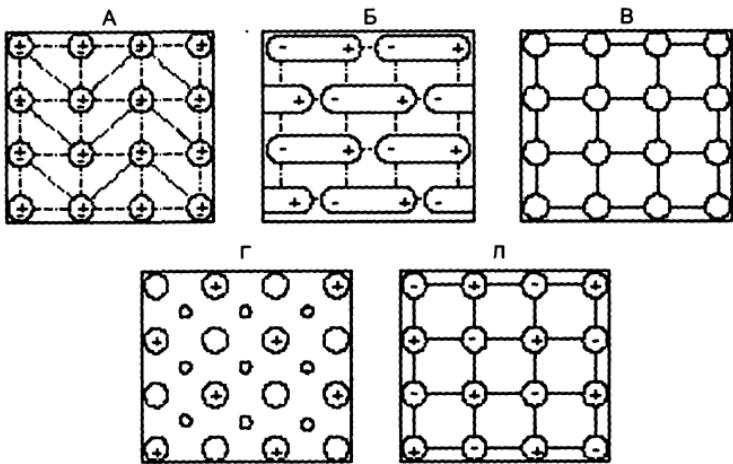


Рис. 19
Типы кристаллических решеток (схема)

А, Б — молекулярные неполярная и полярная решетки;
В, Г, Д — атомная, металлическая и ионная решетки

Кристаллические решетки, имеющие конечный размер, описываются с помощью трех кристаллографических осей *a*, *b*, *c*, располагающихся под углами α , β и γ , отличными от 90° . Кристаллическая решетка построена из периодически повторяющихся одинаковых структурных единиц, называемых *элементарными ячейками*.

Сингония («сходноугольность») кристаллической решетки характеризуется углами α , β и γ , под которыми располагаются кристаллографические оси *a*, *b* и *c*. По этому принципу различают семь видов сингоний (табл. 22) и четырнадцать типов элементарных ячеек (рис. 20).

Важной характеристикой кристаллических веществ является *координационное число*, определяемое в кристаллохимии как число ближайших соседних частиц, которые вплотную примыкают к данной частице в кристалле или в отдельной молекуле. Например, в решетке NaCl координационные числа ионов Na^+ и Cl^- равны 6, поэтому кристалл NaCl — это гигантский кристалл, состоящий из одинакового числа Na^+ и Cl^- .

Таблица 22

Характеристики элементарных ячеек

Сингония	Угол между осями	Длина ребра	Форма	№ на рис. 20
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Куб	1
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Объемноцентрированный куб	2
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Гранецентрированный куб	3
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Призма на квадратном основании	4
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Объемноцентрированная призма на квадратном основании	5
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	$a \neq b \neq c$	Правильная шестиугольная призма	6
Ромбическая (орторомбическая)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Прямоугольный параллелепипед	7
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед	8
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямоугольный параллелепипед	9
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Гранецентрированный прямоугольный параллелепипед	10
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	Ромбоэдр	11
Моноклинная	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Прямой параллелепипед	12
	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямоугольный параллелепипед	13
Триклиническая	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	Произвольный параллелепипед	14

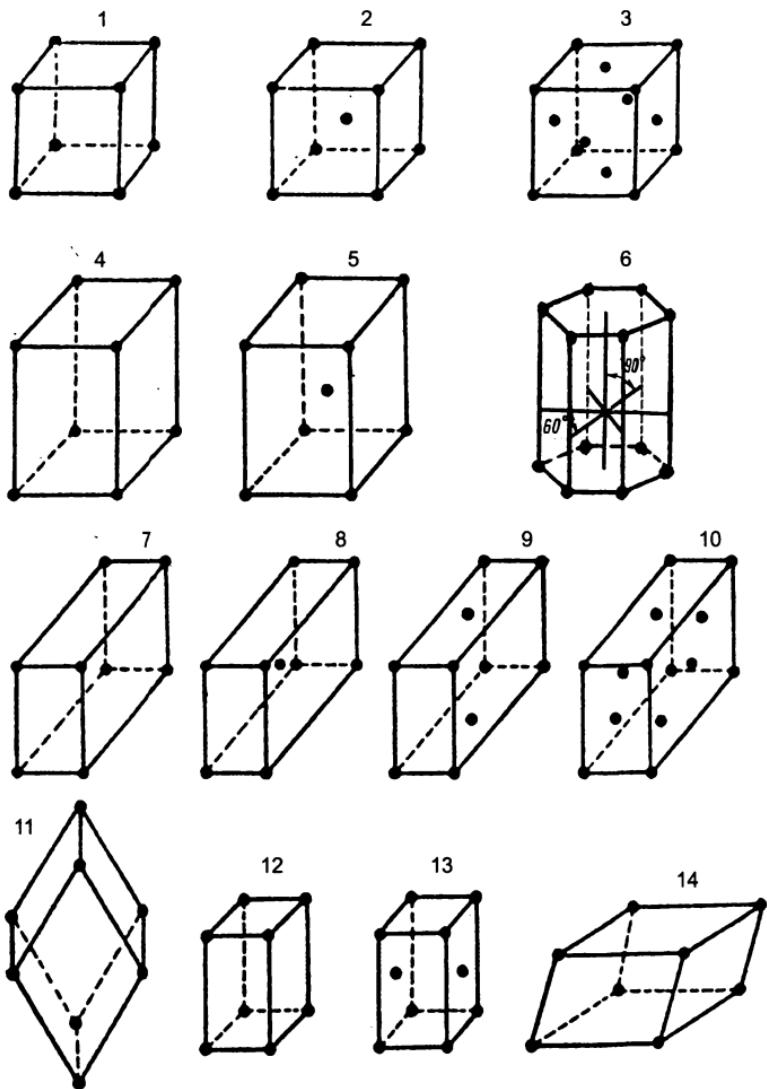


Рис. 20
Основные типы элементарных ячеек
(решетки Браве)

1–3 — кубические; 4, 5 — тетрагональные; 6 — гексагональная;
7–10 — ромбические; 11 — ромбоэдрическая; 12, 13 — моноклинные;
14 — триклинная

6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

Классификация основных типов химических реакций приведена на с. 23.

По выделению или поглощению энергии химические реакции делят на *экзотермические*, идущие с выделением теплоты в окружающую среду ($+Q$), и *эндотермические*, идущие с поглощением теплоты из окружающей среды ($-Q$).



6.1 ЭНТАЛЬПИЯ. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Энталпия является функцией состояния системы: $\Delta H = H_2 - H_1$, где ΔH — энталпия химической реакции, H_2 и H_1 — суммарные энталпии реагентов и продуктов реакции соответственно.



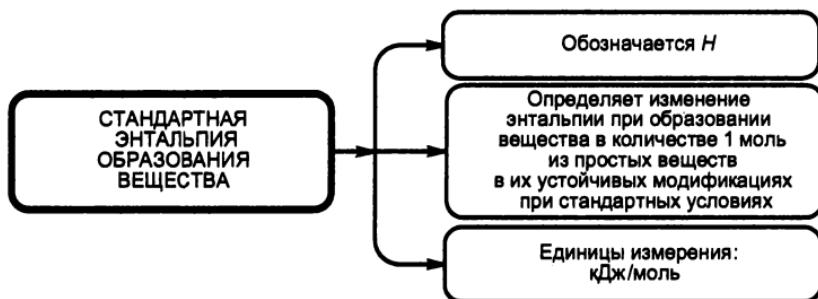
$$\Delta H_p = -Q_p$$

Q_p — тепловой эффект реакции при постоянном давлении со знаком « \rightarrow ».

При $Q_p > 0$ и $\Delta H_p < 0$ идут экзотермические реакции, при $Q_p < 0$ и $\Delta H_p > 0$ — эндотермические.

Изменение энталпии (тепловой эффект) химической реакции зависит от температуры, давления, количества и агрегатного состояния вещества. Поэтому договорились приводить его для стандартных условий ($T = 298\text{ K}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$). В этом случае тепловой эффект реакции принято обозначать ΔH_{298}^0 , или ΔH^0 .

Например, $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{H}_2\text{O} \text{ (жидк.)}$,
 $\Delta H^0 = -571,6 \text{ кДж.}$



$\Delta H_{\text{обр}}^0$ простого вещества принята равной нулю и приписывается только одному агрегатному состоянию вещества ($\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{I}_2(\text{тв.})) = 0$, $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{I}_2(\text{жидк.})) = 22 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{I}_2(\text{газ})) = 62 \text{ кДж/моль}$).

По мере увеличения по абсолютной величине отрицательного значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ возрастает и устойчивость образующегося вещества.

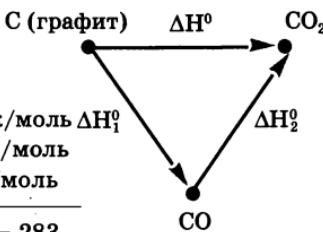
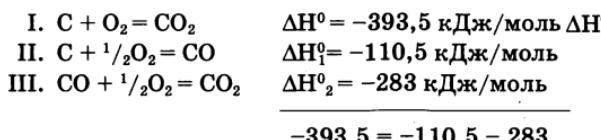
6.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Тепловые эффекты (изменения энталпий) реакций могут быть рассчитаны по энталпиям образования исходных веществ (реагентов) и продуктов взаимодействия на основе закона Гесса.

Закон Гесса

Тепловой эффект (изменение энталпии) реакции при $V=\text{const}$ или $P=\text{const}$ не зависит от числа промежуточных стадий, от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$$



Энталпийные диаграммы — графическое изображение изменений энталпии в определенных химических процессах (рис. 21). Верхний уровень на диаграмме для экзотермических реакций называется исходным уровнем, он соответствует значению $H^0=0$ и условно изображает простые вещества в их стандартных состояниях. Для эндотермических реакций исходный уровень расположен в нижней части диаграммы.

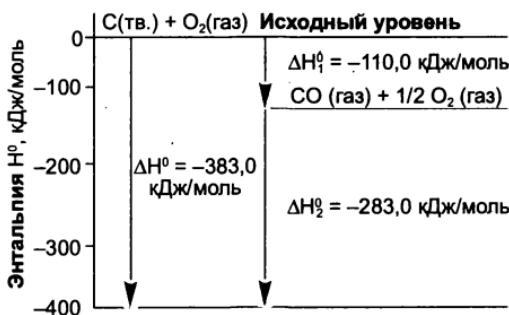


Рис. 21
Энталпийная диаграмма образования CO_2

Следствие из закона Гесса

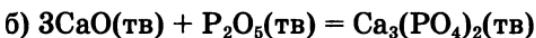
Тепловой эффект (изменение энталпии) реакции ΔH_p^0 равен разности между суммой энталпий образования продуктов реакции и суммой энталпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_p^0 = \sum H^0(\text{продукты}) - \sum H^0(\text{реагенты}).$$

Примеры: а) $4\text{NH}_3(\text{газ}) + 5\text{O}_2(\text{газ}) = 4\text{NO}(\text{газ}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$

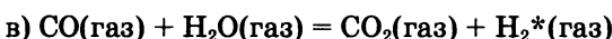
$n, \text{ моль}$	4	5	4	6
$H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	-46	0	+91	-242

$$\Delta H_p^0 = [4(+91) + 6(-242)] - [4(-46) + 0] = -904 \text{ кДж/моль.}$$



$n, \text{ моль}$	3	1	1
$H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	3·635,50	1489,5	4112,9

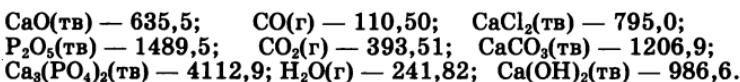
$$\Delta H_p^0 = 4112,9 - (635,5 · 3 + 1489,5) = -716,9 \text{ кДж/моль.}$$



$n, \text{ моль}$	1	1	1	1
$H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	110,50	241,82	393,51	0

$$\Delta H_p^0 = 393,51 - (110,50 + 241,82) = 41,19 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоты образования некоторых химических соединений**, кДж/моль:



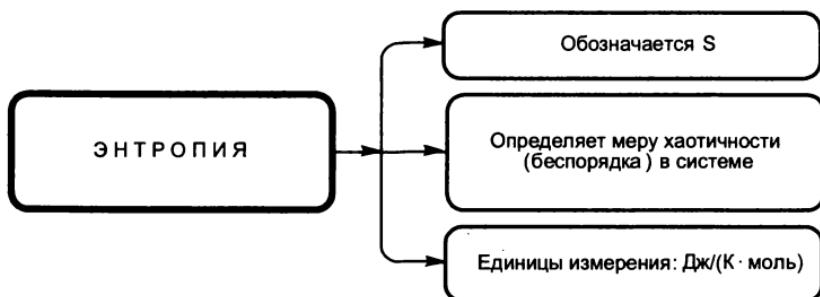
Измерением теплового эффекта химических реакций и установлением его зависимости от различных физико-химических параметров занимается наука термохимия. Обычно тепловые эффекты реакции измеряют методами калориметрии при постоянном объеме или давлении. Калориметрия — это совокупность методов измерения количества теплоты, которая выделяется или поглощается в каком-либо процессе.

* Реакция идет при $t = 500^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (Fe_2O_3).

** Энталпии образования простых веществ в их устойчивых агрегатных состояниях принимаются равными нулю.

6.3. ЭНТРОПИЯ

Энтропия является функцией состояния системы, отражающей меру ее неупорядоченности. В статистической термодинамике энтропия (S) пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности (W) данной системы: $S = k \ln W$, где k — константа Больцмана; $\Delta S = S_2 - S_1$, где S_1 и S_2 — энтропия начального и конечного состояния системы, ΔS — изменение энтропии.



В системе, где нет обмена энергией или веществом между системой и окружающей средой, возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к увеличению энтропии ($\Delta S > 0$).

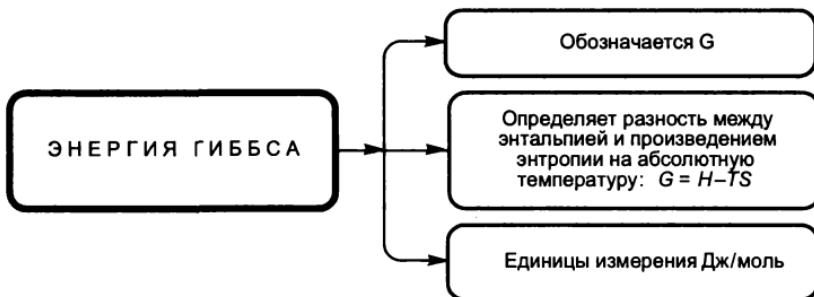
Наименьшую энтропию имеют идеальные правильно построенные кристаллы при абсолютном нуле (они имеют нулевую энтропию). Энтропия возрастает с повышением температуры, при превращении кристаллического вещества в жидкое состояние и особенно сильно возрастает при переходе из жидкого состояния в газообразное.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$: а) расширение газов; б) фазовые превращения (твердое \rightarrow жидкое \rightarrow газообразное состояние); в) растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$: а) сжижение газов; б) увеличение концентрации и кристаллизация веществ.

Стандартная энтропия чистых веществ относится к 1 молю вещества при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К и обозначается S_{298}^0 [Дж/(К · моль)].

6.4. ЭНЕРГИЯ ГИББСА



При $T = \text{const}$

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

ΔG — изменение энергии Гиббса; ΔH — изменение энталпии; T — температура, К.

Самопроизвольные химические процессы идут в направлении уменьшения энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

ΔG^0 — стандартное изменение энергии Гиббса, когда реакция идет при стандартных условиях ($T = 298$ К и $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

ΔH^0 и ΔS^0 — стандартные изменения энталпии и энтропии.

Знак G указывает на возможность протекания реакции.

Если $\Delta G < 0$, то при большой абсолютной величине ΔG равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.

Если $\Delta G > 0$, то при большой абсолютной величине ΔG равновесие сдвинуто в сторону образования реагентов.

Если $\Delta G = 0$, система находится в состоянии динамического равновесия.

В ряду соединений одного типа чем меньше стандартная энталпия образования соединений, тем больше его термодинамическая устойчивость относительно разложения на более простые вещества:

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	G_{298}^0 , кДж/моль	
ZnO	-350	-321	Термодинамическая устойчивость уменьшается от ZnO к HgO
CdO	-260	-229	
HgO	-91	-58	

Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ следует, что изменение изобарного потенциала отражает влияние на направление протекания процесса как энталпийного ΔH , так и энтропийного $T \cdot \Delta S$ факторов. Поэтому в зависимости от температуры влияние одного из них на величину и знак ΔG , а следовательно, и на направление процесса может быть предпочтительным (определенным) (табл. 23).

Таблица 23

Направление протекания реакций в зависимости от знаков ΔH , ΔS , ΔG

Знаки			Возможность самопроизвольного протекания реакции	Примеры
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	При любой температуре	$2\text{C}_6\text{H}_6\text{(жидк.)} + 15\text{O}_2\text{(газ)} = 12\text{CO}_2\text{(газ)} + 6\text{H}_2\text{O}\text{(газ)}$
+	-	+	Термодинамически невозможна. Может идти в обратном направлении	$\text{N}_2\text{(газ)} + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2\text{(газ)}$
-	-	\pm	При низких температурах	$\text{N}_2\text{(газ)} + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3\text{(газ)}$
+	+	\pm	При высоких температурах	$\text{N}_2\text{O}_4\text{(газ)} = 2\text{NO}_2\text{(газ)}$

6.5. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции — это отношение изменения концентрации, или доли реагента, или продукта химической реакции к интервалу времени, в течение которого произошло это изменение.



C_1 и C_2 — начальная (время t_1) и конечная (время t_2) концентрации реагирующего вещества.

Характер изменения концентрации реагентов и продуктов реакции в зависимости от времени при постоянном объеме показан на рис. 22.

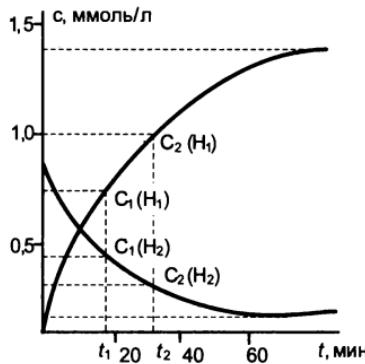


Рис. 22

Изменение концентрации реагента (H_2) и продукта реакции (H_1) от времени t ($V = \text{const}$)

Таблица 24

Средняя и мгновенная скорости химической реакции

Средняя скорость, v_{cp}	Мгновенная скорость, v_t	Примечание
$v_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$ C_1 и C_2 — молярные концентрации любого участника реакции в момент времени t_1 и t_2 соответственно	$v_t = \pm \frac{dC}{dt},$ может быть определена как тангенс угла наклона кривой $C = f(t)$ в данной точке (рис. 23)	Знак « \rightarrow » относится к концентрации исходных веществ, $\Delta C < 0$, знак « \leftarrow » — к концентрации продуктов реакции, $\Delta C > 0$

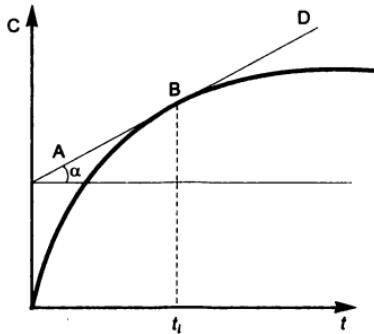


Рис. 23

Графическое определение мгновенной скорости реакции

t_1 — момент времени, для которого определяется мгновенная скорость реакции; В — точка на кривой зависимости концентрации продукта от времени реакции t ;

$$AD — \text{касательная к кривой в точке } B: \frac{dC}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Различают среднюю и мгновенную скорости химических реакций (табл. 24). Мгновенная скорость может быть определена графически (см. рис. 23).

Факторы, влияющие на скорость химических реакций, приведены в табл. 25.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Вещество	Реакция	Характер влияния
1. Природа реагирующего вещества		
F ₂	H ₂ + F ₂ → 2HF	Реакция идет быстро (со взрывом) при комнатной температуре
Br ₂	H ₂ + Br ₂ → 2HBr	Реакция идет медленно даже при нагревании
CaO	CaO + 2H ₂ O → Ca(OH) ₂ + H ₂ ↑	Реакция идет при комнатной температуре
CuO	CuO + H ₂ O ↵	Реакция не идет
2. Концентрация реагирующих веществ		
A, B	$mA + nB \rightarrow C$, m и n — коэффициенты в уравнении реакции	Выражается законом действующих масс: «скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции». Для реакции $mA + nB = C \quad v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$, [А] и [B] — концентрации веществ А и В, моль/л; k — константа скорости реакции, при [A] = [B] = 1, $v = k$
H ₂ , I ₂	H ₂ + I ₂ ⇌ 2HI	$v = k[H_2][I_2]$
NO, O ₂	2NO + O ₂ ⇌ 2NO ₂	$v = k[NO]^2[O_2]$
N ₂ , H ₂	N ₂ + 3H ₂ ⇌ 2NH ₃	$v = k[N_2][H_2]^3$
3. Температура		
A, B	$mA + nB \rightarrow C$	При повышении температуры на 10°C скорость большинства химических реакций возрастает в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа): $v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$, v_{t_1} и v_{t_2} — скорости реакций при начальной (t_1) и конечной (t_2) температуре; γ — коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры реагирующих веществ на 10°C

Вещества	Реакция	Характер влияния												
4. Давление (для газов)														
H ₂ , O ₂	2H ₂ (газ) + O ₂ (газ) → 2H ₂ O(газ)	<p>При давлении p_1: $v_1 = k[H_2]^2[O_2]$; при давлении $p_2 = 2p_1$: $v_2 = k[2H_2]^2[2O_2] = k \cdot 4[H_2]^2 \cdot 2[O_2] = 8k[H_2]^2[O_2]$.</p> $\frac{v_2}{v_1} = \frac{8k[H_2]^2[O_2]}{k[H_2]^2[O_2]} = 8.$ <p>При увеличении давления в 2 раза скорость реакции возрастает в 8 раз</p>												
5. Присутствие катализатора (катализатор увеличивает скорость реакции, участвует в реакции, но остается к концу реакции неизменным)														
A, B и катализатор (K)	$A + B \xrightarrow{k} AB + K$ $A + K \rightarrow AK,$ $AK + B \rightarrow AKB,$ $AKB \rightarrow AB + K$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">A B</td> <td style="text-align: center;">A ··· A</td> <td style="text-align: center;">A A</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> + </td> <td style="text-align: center;">: : :</td> <td style="text-align: center;"> + </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A B</td> <td style="text-align: center;">B ··· B</td> <td style="text-align: center;">B B</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">исходные вещества</td> <td style="text-align: center;">активированный комплекс</td> <td style="text-align: center;">продукты реакции</td> </tr> </table>	A B	A ··· A	A A	+	: : :	+	A B	B ··· B	B B	исходные вещества	активированный комплекс	продукты реакции	Присутствие катализатора снижает энергию активации реагирующих веществ E_a (минимальная энергия, достаточная для перевода реагентов в состояние активированного комплекса), и тем самым, как правило, увеличивается скорость химической реакции. Катализатор направляет реакцию по новому пути (рис. 24, 25)
A B	A ··· A	A A												
+	: : :	+												
A B	B ··· B	B B												
исходные вещества	активированный комплекс	продукты реакции												
Гомогенный катализатор														
SO ₂ , O ₂ , NO — катализатор	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{NO} SO_3$ $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2,$ $SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$	Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы (катализатор и реагенты находятся в одной фазе)												
Гетерогенный катализатор														
SO ₂ , O ₂ , V ₂ O ₅ — катализатор	$SO_2(\text{газ}) + \frac{1}{2}O_2(\text{газ}) \xrightarrow{V_2O_5} SO_3(\text{газ})$	Гетерогенная реакция протекает на поверхности твердого тела (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах)												
6. Поверхность контакта реагирующих веществ														
Zn + HCl	Zn + 2HCl → ZnCl ₂ + H ₂ ↑	Скорость гетерогенной химической реакции возрастает по мере увеличения площади контакта твердого тела с реагентом; чем меньше размер частиц Zn, тем выше скорость реакции Zn + HCl												

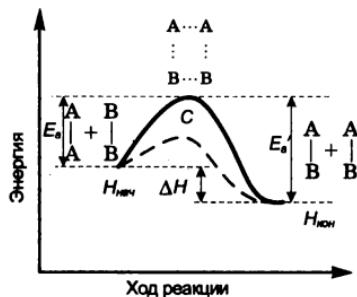


Рис. 24
Изменение энергии реагирующей системы

$H_{\text{акв}}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества);
 $H_{\text{кон}}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции);
 $A \cdots A$ — энергия активации прямой реакции;
 $B \cdots B$ — энергия активации обратной реакции;
 $\vdots \vdots$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции.

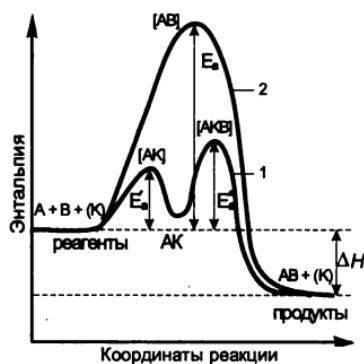


Рис. 25
Изменение энталпии системы для катализитической (1)
и некаталитической (2) реакций

Основной процесс: $A + B = AB$ ($\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$); образование нестабильного промежуточного соединения: $A + K = AK$ ($\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$); взаимодействие промежуточного соединения AK с компонентом реакционной смеси B: $AK + B = AB + K$ ($\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$). В скобках в качестве примера приведены уравнения реакций, протекающих при катализитическом окислении SO_2 в SO_3 (гомогенный катализатор NO).

Примеры равновесных систем

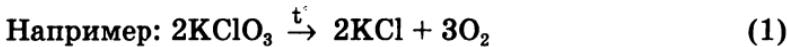
Реакция	Скорость прямой реакции v_1	Скорость обратной реакции v_2	Константа равновесия $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ (при $v_1 = v_2$)
$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$	$v_1 = k_1[A]^m[B]^n$	$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$	$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$v_1 = k_1[N_2] \over [H_2]^3$	$v_2 = k_2[NH_3]^2$	$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3KCl$	$v_1 = k_1[FeCl_3] \over [KCNS]^3$	$v_2 = k_2[Fe(CNS)_3] \over [KCl]^3$	$\frac{[Fe(CNS)_3][KCl]^3}{[FeCl_3][KCNS]^3}$
$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$	$v_1 = k_1[H_2][I_2]$	$v_2 = k_2[HI]^2$	$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$
$FeO(тв.) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(тв.) + CO_2(g)$	$v_1 = k_1[CO]$	$v_2 = k_2[CO_2]$	$\frac{[CO_2]}{[CO]}$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2^*$	$v_1 = k_1[CO] \over [H_2O]$	$v_2 = k_2[CO_2] \over [H_2]$	$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$
$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	$v_1 = k_1[NO]^2[O_2]$	$v_2 = k_2[NO_2]^2$	$\frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$

* Реакция (может идти) идет с водяным паром при нагревании до 500°C в присутствии катализатора (Fe_2O_3) главным образом.

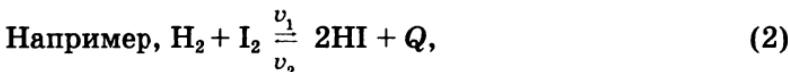
6.6. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые.

Необратимые реакции идут только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных веществ в конечные продукты.



Обратимые реакции одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.



v_1 — скорость прямой реакции ($v_{\text{пр.}}$); v_2 — скорость обратной реакции ($v_{\text{обр.}}$).

Обратимые реакции идут не до конца, а до установления химического равновесия, которое для реакции (2) наступает тогда, когда в единицу времени образуется столько же молекул HI , сколько их распадается на молекулы H_2 и I_2 . Следовательно, *химическое равновесие* — это состояние системы, при котором скорость прямой реакции v_1 равна скорости обратной реакции v_2 (рис. 26).

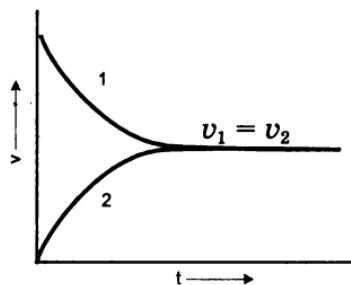


Рис. 26
Изменение скорости прямой (1) и обратной (2) реакций
с течением времени

Для любой равновесной системы

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD \quad K_p = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n},$$

где K_p — константа равновесия, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции.

Приведенное уравнение является математическим выражением закона действующих масс применительно к обратимым процессам. Оно означает, что при установившемся равновесии произведение концентраций продуктов реакции, деленное на произведение концентраций исходных веществ (для данной реакции при $T = \text{const}$), представляет собой постоянную величину, называемую *константой равновесия*. Величина K_p определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния: чем больше K_p , тем больше степень превращения реагентов в продукты реакции. Примеры некоторых обратимых реакций приведены в табл. 26.

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ — и давление в системе. При изменении одного из условий равновесие нарушается, и концентрации реагирующих веществ будут изменяться до тех пор, пока не установится новое положение равновесия (равновесные концентрации уже будут другими). Такой переход системы из одного равновесного состояния в другое называют *смещением*, или *сдвигом положения равновесия*.

Направление сдвига химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом подвижного равновесия, или принципом Ле Шателье:

«Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то это воздействие благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет произведенное воздействие».

Влияние изменения условий на положение

Обратимая реакция (газообразные системы)	Константа равновесия, K_p	Характер воздействия
<p>Число молей продуктов реакции меньше числа молей исходных веществ:</p> $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$	$K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$	Повышение концентрации H_2 или N_2
		Понижение концентрации H_2 или N_2
		Повышение температуры
		Понижение температуры
		Повышение давления
		Понижение давления
<p>Число молей продуктов реакции больше числа молей исходных веществ:</p> $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$K_p = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	Повышение давления
		Понижение давления
<p>Число молей продуктов реакции равно числу молей исходных веществ:</p> $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$	$K_p = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$ $K_p = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	Повышение или понижение давления

Таблица 27

химического равновесия согласно принципу Ле Шателье

Соотношение $v_{\text{пр}}$ и $v_{\text{обр}}$	Направление смещения равновесия реакции
$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается в сторону образования NH_3 , т. е. возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется
$v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается влево, т. е. уменьшается скорость реакции, по которой образуется вещество (концентрация NH_3 уменьшается)
$v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается влево, т. е. в сторону эндо-термической реакции
$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается вправо, т. е. в сторону экзотермической реакции (в большей степени понижается скорость эндотермической реакции)
$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается вправо — в сторону меньшего числа молей газообразных веществ в системе (с повышением давления меньшее число частиц занимает меньший объем)
$v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается влево, т. е. в сторону увеличения числа молей газообразных веществ в системе
$v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается влево, в сторону меньшего числа частиц
$v_{\text{пр}} > v_{\text{обр}}$	Равновесие смещается вправо, в сторону большего числа частиц
$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$	Изменение давления не влияет на положение химического равновесия, если в ходе реакции объем газообразных веществ не изменяется (суммарное число молей исходных веществ равно суммарному числу молей продуктов реакции)

При меч ани е : при введении катализатора в систему скорости прямой и обратной реакций изменяются одинаково ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$).

В табл. 27 рассмотрено влияние различных факторов (концентрации, температуры, давления) на положение химического равновесия при протекании ряда реакций.

Анализируя приведенные в табл. 27 данные, можно сделать следующие выводы:

1. Повышение концентрации одного из реагентов смещает равновесие в сторону прямой реакции, понижение концентрации одного из реагентов смещает равновесие в сторону обратной реакции.

2. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции.

3. Повышение давления смещает равновесие в сторону уменьшения объема реагирующей системы (в сторону меньшего числа частиц); понижение давления смещает равновесие в сторону увеличения объема реагирующей системы (в сторону большего числа частиц).

Принцип Ле Шателье был сформулирован в общем виде А. Ле Шателье в 1885 году и теоретически обоснован Ф. Брауном в 1887 году. Следует иметь в виду, что принцип Ле Шателье применим не только к химическим, но и ко всем физико-химическим равновесиям. В частности, в соответствии с этим принципом при воздействии внешних условий смещается равновесие в таких процессах, как кристаллизация, кипение, растворение, взаимное превращение различных аллотропных модификаций.

Принцип Ле Шателье только качественно описывает зависимость химического равновесия от внешних условий. Для расчета конкретных химических равновесий необходимо знать, в частности, зависимость химических потенциалов от состава смеси, температуры и давления. *Химический потенциал* — это параметр термодинамического состояния системы, играющий роль силы при перераспределении масс компонентов. Различие химических потенциалов какого-либо компонента в двух фазах приводит к переходу его фазы с большим значением химического потенциала в фазу с меньшим значением вплоть до установления в системе фазового равновесия.

7. РАСТВОРЫ

Растворы — это гомогенные физико-химические системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Например, раствор H_2SO_4 в H_2O — это система, которая состоит из H_2SO_4 (растворенное вещество), H_2O (растворитель) и продуктов взаимодействия растворителя с растворенным веществом: ионы H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В водных растворах, растворителем в которых является вода, могут быть растворены твердые (T), жидкые (Ж) и газообразные (Г) вещества:

Ж—T (в жидком растворяется твердое вещество, например соли, щелочи, сахар в воде);

Ж—Ж (в жидком растворяется жидкое, например спирт, ацетон, серная или азотная кислота в воде);

Ж—Г (в жидком растворяется газообразное вещество, например аммиак, хлороводород, оксид углерода (IV) в воде).

Помимо жидких растворов существуют твердые растворы (T—Г, T—Ж и T—T) и газовые (Г—Г). Примерами твердых растворов могут служить хемосорбированный водород в платине (T—Г), раствор ртути в серебре (T—Ж) и серебра в золоте (T—T); примером газовых растворов (Г—Г) является воздух.

Водные растворы в зависимости от состава растворенного вещества могут иметь кислую, нейтральную или щелочную среду, а также обладать способностью проводить электрический ток (растворы электролитов).

Насыщенный раствор — раствор, в котором при данной температуре вещество больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с избыточным количеством самостоятельной фазы растворенного вещества.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором при данной температуре находится меньше растворяемого вещества, чем в его насыщенном растворе.

Перенасыщенный раствор — раствор, в котором при данной температуре в растворенном состоянии находится больше вещества, чем в его насыщенном растворе при тех же условиях. Если избыток вещества выпадет в осадок, (например, при легком сотрясении сосуда) пересыщенный раствор превратится в насыщенный.

Различают также разбавленные и концентрированные растворы. К *разбавленным* относят растворы с небольшим содержанием растворенного вещества по сравнению с содержанием растворителя, а к *концентрированным* — растворы с большим содержанием растворенного вещества. Разбавленные растворы имеют структуру, близкую к структуре растворителя, а концентрированные — структуру, близкую к структуре растворенного вещества.

Понятия *разбавленный* и *концентрированный* растворы являются относительными, отражающими соотношение количеств растворителя и растворенного вещества в растворе. Поэтому иногда встречаются понятия *крепкий* в значении *концентрированный* или *слабый* в значении *разбавленный* раствор.

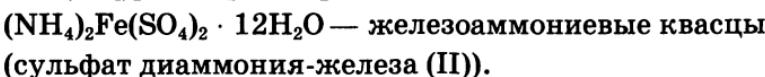
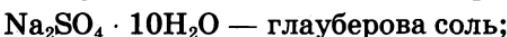
7.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Химическая теория растворов была создана и обоснована экспериментально Д. И. Менделеевым в 1887 году. Основные положения этой теории следующие.

1. Растворение является сложным физико-химическим процессом, включающим разрушение структуры растворимого вещества, требующее затраты энергии ($\Delta H_1 > 0$), и взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворенного вещества, связанное с выделением энергии ($\Delta H_2 < 0$).

2. Процесс растворения может быть экзотермическим (с выделением теплоты, $\Delta H < 0$) (например, растворение NaOH или H₂SO₄ в воде) и эндотермическим (с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$) (например, растворение NH₄NO₃ в воде). Теплоту, выделяемую при растворении веществ, называют *теплотой растворения*.

3. В результате химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества образуются сольваты (если растворителем является спирт) или гидраты (если растворителем является вода). Гидраты, выделенные из водных растворов, называют *кристаллогидратами*:



Из приведенных кристаллогидратов наиболее широкое применение имеют железный, медный, никелевый и цинковый купорос.

Образование сольватов и гидратов иногда изменяет свойства растворенного вещества. Например, безводная соль CuSO_4 имеет белый цвет, а кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синий; кристаллический йод фиолетового цвета, а его раствор в спирте (сольват) имеет коричневую окраску.

На базе химической теории растворов Д. И. Менделеева возникли такие новые научные направления, как физико-химический анализ, химия комплексных соединений, электрохимия неводных растворов. Известный вклад в развитие химической теории растворов внесли русские ученые Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков, В. А. Кистяковский.

Биологическая роль водных растворов

Исключительно велика биологическая роль водных растворов, поскольку именно водные растворы в природе являются той естественной средой, в которой развиваются все клеточные процессы. Существует теория, утверждающая, что жизнь возникла в воде. Растения извлекают азот, фосфор, калий, микроэлементы исключительно из водных растворов почвы.

7.2. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Растворимость — способность вещества растворяться в воде или в другом растворителе. Количественно выражается числом граммов вещества, которое можно максимально растворить в 100 г растворителя при данной температуре.

Например, сахар, C_2H_5OH , H_2SO_4 , NH_3 , HCl хорошо растворимы в воде. Многие металлы, инертные газы, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $AgCl$ практически нерастворимы в воде. N_2 , O_2 , $CaSO_4$, $MgSO_3$ мало растворимы в воде.

Растворимость большинства твердых веществ, как правило, с повышением температуры увеличивается (рис. 27), а газообразных — понижается (рис. 28).

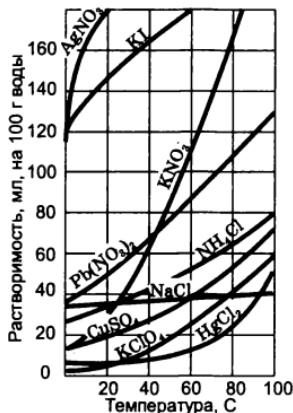


Рис. 27
Зависимость растворимости некоторых солей (твердые вещества) в воде от температуры

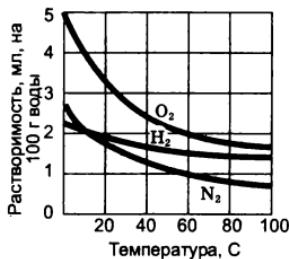


Рис. 28
Зависимость растворимости некоторых газов в воде от температуры

С увеличением давления растворимость газов в жидкостях возрастает. Растворимость различных газов, в первую очередь кислорода, оксида углерода (IV) и азота, в жидких средах имеет большое значение для нормального протекания физиологических процессов в организме человека. Например, изменение растворимости газов в крови в связи с изменением давления приводит к таким заболеваниям, как «кесонная» и «горная» болезни. Такие заболевания могут возникать у водолазов при быстром их подъеме на поверхность, когда резкое снижение давления приводит к бурному выделению растворенных в крови газов. Аналогичные явления наблюдаются и при разгерметизации кораблей и скафандров космонавтов.

7.3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Массовая доля растворенного вещества



$$\omega (\%) = \frac{m_b}{m_p} \cdot 100\%$$

$$m_{H_2O} = m_p - m_b$$

$$\omega (\%) = \frac{m_b}{m_b + m_{H_2O}} \cdot 100\%$$

$$\omega (\%) = \frac{m_b}{\rho \cdot V} \cdot 100\% \Rightarrow m_b = \frac{\rho V \omega}{100}$$

$$m_p = \rho \cdot V \Rightarrow V = \frac{m_p}{\rho}$$

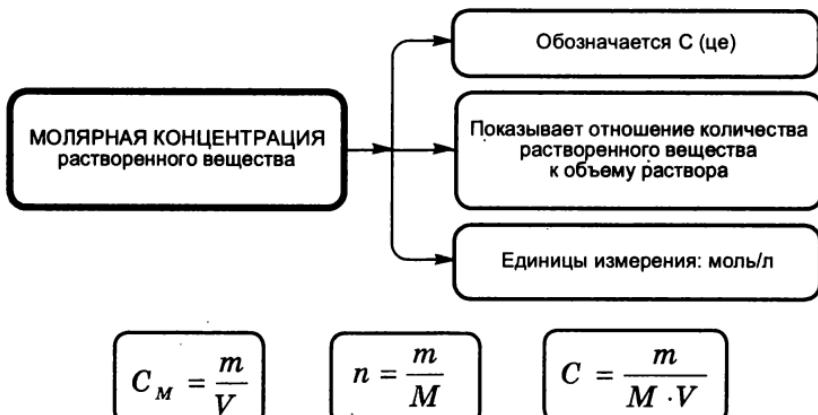
m_b — масса растворенного вещества, m_p — масса раствора, m_{H_2O} — масса воды, ρ — плотность раствора, V — объем раствора.

Пример. Определить массу соли, содержащейся в растворе объемом 0,5 л, если массовая доля соли в этом растворе $\omega = 20\%$, а плотность раствора $\rho = 1,2$ г/мл.

Решение. Из формулы $\omega (\%) = \frac{m_b}{\rho \cdot V} \cdot 100\%$ определяем m_b :

$$m_b = \frac{\rho V \omega}{100} = \frac{1,2 \cdot 500 \cdot 20}{100} = 120 \text{ г.}$$

Молярная концентрация



n — количество растворенного вещества (моль), V — объем раствора (л), m — масса растворенного вещества (кг, г), M — молярная масса растворенного вещества (кг/моль, г/моль).

1 М — одномолярный раствор (в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества);

0,5 М — полумолярный раствор;

0,1 М — децимолярный раствор;

0,01 М — сантимолярный раствор;

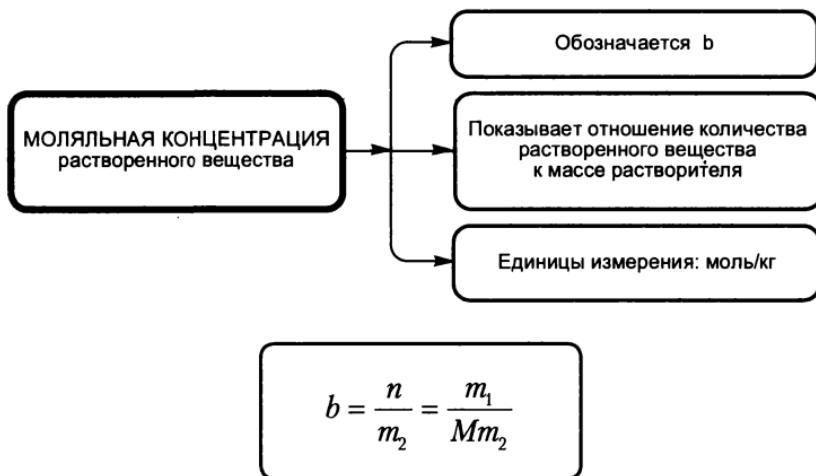
0,001 М — миллимолярный раствор (в 1 л раствора содержится 0,001 моля растворенного вещества).

Пример. Определить молярную концентрацию раствора, в 500 мл которого содержится 0,5 г серной кислоты.

Решение. Из формулы $C_M = \frac{m}{M \cdot V}$ определяем $C_{M(H_2SO_4)}$:

$$C_{M(H_2SO_4)} = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4) \cdot V} \cdot 1000 = \frac{0,5}{98 \cdot 500} \cdot 1000 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Моляльная концентрация



n — число молей растворенного вещества;

m_1 — масса растворенного вещества;

m_2 — масса растворителя;

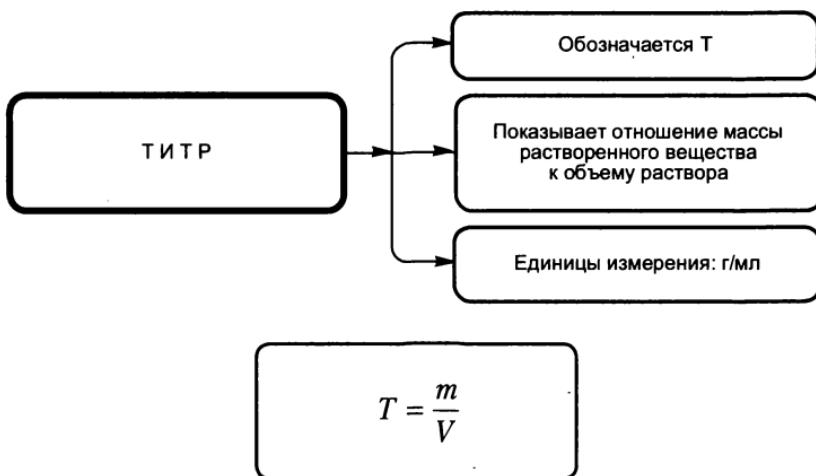
M — молярная масса растворенного вещества.

Пример. Определить моляльную концентрацию раствора, приготовленного из 4 г КОН и 200 г H_2O .

Решение. Из формулы $b = \frac{m_1}{Mm_2}$ определяем b (КОН):

$$b(\text{КОН}) = \frac{m(\text{КОН})}{M(\text{КОН})m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4}{56 \cdot 0,2} \cong 0,36 \text{ (моль/кг).}$$

Титр



m — масса растворенного вещества (г);

V — объем раствора (мл).

Пример. Определить титр раствора, в 150 мл которого содержится 7,5 г Na_2CO_3 .

Решение. Из формулы $T = \frac{m}{V}$ находим:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V} = \frac{7,5}{150} = 0,05 \text{ (г/мл)}.$$

Для приготовления раствора с известным титром (титрованного раствора) необходимо взять точную навеску вещества, рассчитанную на требуемый объем, растворить в воде и довести до нужного объема.

8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

8.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

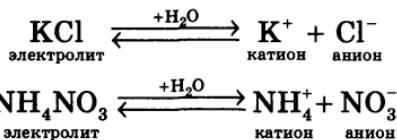


8.2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Электролитическая диссоциация — процесс распада (диссоциация) электролита на ионы при его растворении в воде или расплавлении. Теория электролитической диссоциации (ТЭД) обоснована в 1887 году шведским ученым С. Аррениусом.

Основные положения ТЭД:

1. Электролиты при их растворении в воде или в расплавленном состоянии распадаются (диссоциируют) на ионы: положительные — катионы и отрицательные — анионы. Ионы — это атом или группа атомов, имеющие положительный (катионы) или отрицательный (анионы) заряд:



2. Ионы отличаются от атомов по строению и по свойствам:



Атомы Na^0 легко отдают $3s^1$ -электроны; химически атомы Na очень активны, окисляются на воздухе, реагируют с водой и т. д.



Ионы Na^+ не отдают электроны, не могут окисляться и не реагируют с водой.

3. В растворе и расплаве электролита движение ионов хаотическое (рис. 29), а при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита катионы $(+)$ движутся к катоду ($-$), а анионы $(-)$ — к аноду ($+$) (рис. 30).

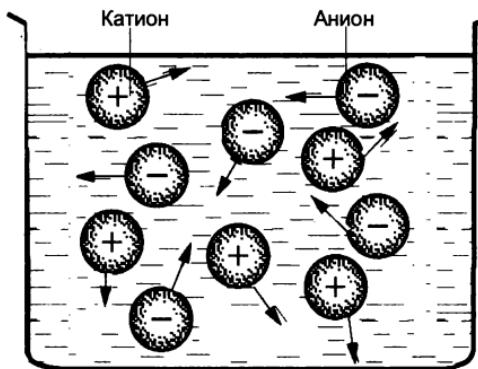


Рис. 29
Хаотическое движение ионов в растворах и расплавах

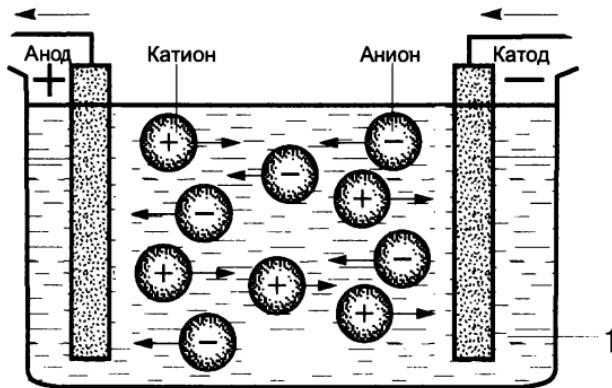
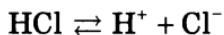
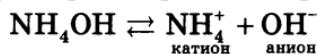


Рис. 30
Направленное движение ионов при пропускании постоянного тока через электролит

4. Процесс электролитической диссоциации — процесс обратимый. Например, в обратимых реакциях:



прямая реакция называется *диссоциацией* электролита, обратная реакция — процесс образования молекул из ионов — называется (*моляризацией*) ассоциацией ионов.

8.3. СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ



$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

$N_{\text{дис}}$ — число молекул, распавшихся на ионы, $N_{\text{общ}}$ — общее число молекул, введенных в раствор.

Если $\alpha = 100\%$, это означает, что $N_{\text{дис}} = N_{\text{общ}}$, т. е. из 100 молекул, находящихся в растворе, диссоциируют все 100 молекул;

если $\alpha = 50\%$, это означает, что при $N_{\text{общ}} = 100$ молекул $N_{\text{дис}} = 50$ молекул, т. е. из 100 молекул диссоциирует только 50;

если $\alpha = 0$, это означает, что вещество не диссоциирует.

В табл. 28 приведены значения α для некоторых кислот, оснований и солей.

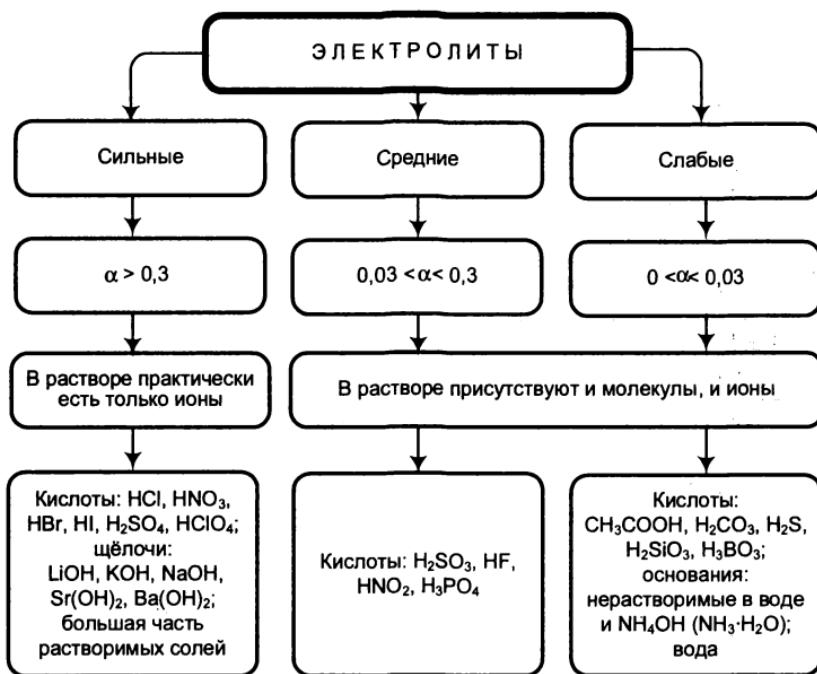
Таблица 28

**Степень диссоциации некоторых кислот, оснований
и солей в водных растворах при 18°C
и концентрации с = 1 моль/л**

<i>Формула электролита</i>	<i>a, %</i>	<i>Характер электролита</i>	<i>Формула электролита</i>	<i>a, %</i>	<i>Характер электролита</i>
HCl	92	Сильные кислоты	Ba(OH) ₂	92	Сильные основания (щелочи)
HBr	92		KOH	89	
HI	92		NaOH	84	
HNO ₃	92		NH ₄ OH	1,3	Слабое основание
H ₂ SO ₄	58				
H ₂ SO ₃	34	Кислоты средней силы	KCl	86	Сильные электролиты (большинство растворимых солей)
H ₃ PO ₄	27		NH ₄ Cl	85	
HF	8,5	Слабые кислоты	NaCl	84	
HNO ₂	6,4		KNO ₃	83	
CH ₃ COOH	1,3		AgNO ₃	81	
H ₂ CO ₃	0,17		CH ₃ COONa	79	
H ₂ S	0,07		ZnCl ₂	73	
HCN	0,01		Na ₂ SO ₄	69	
H ₃ BO ₃	0,01		CuSO ₄	40	

Степень электролитической диссоциации α зависит от концентрации раствора и температуры (при увеличении температуры и разбавлении раствора α увеличивается), от природы электролита (силы связи между катионом и анионом в молекуле электролита) и растворителя (от его диэлектрической проницаемости и способности сольватировать ионы).

8.4. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ



Степень диссоциации слабого электролита, определенная различными способами (например, по измерению температуры кипения или электропроводности), дает удобстворительные совпадения. Для сильных электролитов аналогичной закономерности не наблюдается.

Так как степень электролитической диссоциации изменяется с концентрацией раствора, то силу кислот и оснований удобнее характеризовать по константе их диссоциации (см. раздел 8.8).

8.5. МЕХАНИЗМЫ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Механизмы диссоциации электролитов с ионным и ковалентным (полярным) типом связи представлены на рис. 31, 32, 33.

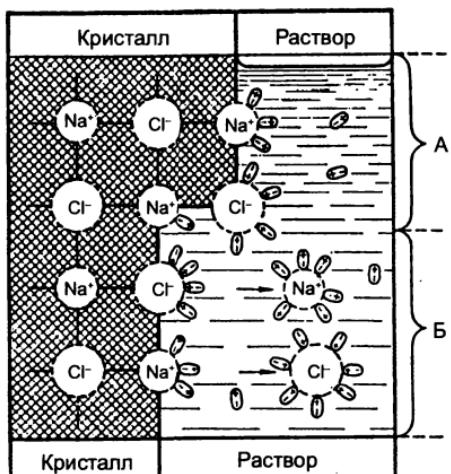


Рис. 31
Схема процесса растворения кристалла NaCl в воде

Разрыв гетерополярной связи между Na^+ и Cl^- за счет ионно-дипольного взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- с полярными молекулами воды: А — гидратация поверхностно расположенных ионов (предварительная стадия процесса растворения кристалла в воде); Б — свободные гидратированные ионы, продиффундировавшие в жидкую fazу.

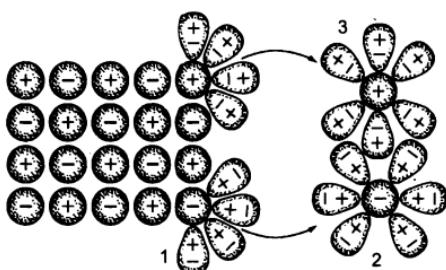


Рис. 32
Схема диссоциации кристалла KCl

1 — ориентация полярных молекул H_2O вокруг кристалла;
2, 3 — образование гидратированных катионов ($\text{K}^+_{\text{гидр}}$) и анионов ($\text{Cl}^-_{\text{гидр}}$).

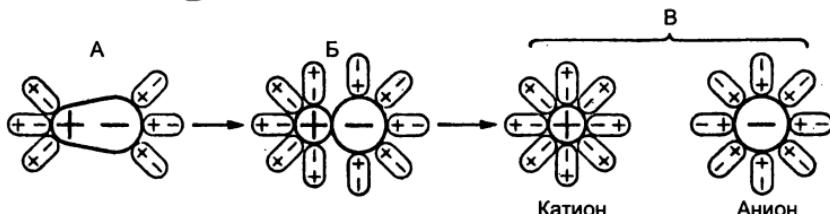
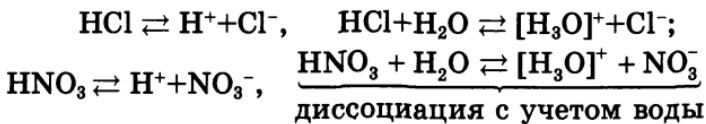


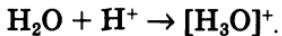
Рис. 33
Механизм диссоциации электролитов с ковалентным типом связи (на примере HCl)

A — ориентация полярных молекул воды вокруг молекул HCl ;
B — переход (изменение) типа связи с ковалентной полярной на ионную; В — диссоциация кислоты HCl с образованием гидратированного катиона ($\text{H}^+_{\text{гидр}}$) и гидратированного аниона ($\text{Cl}^-_{\text{гидр}}$).

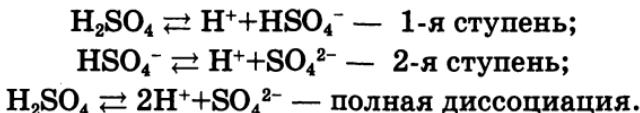
8.6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ



$[\text{H}_3\text{O}]^+$ — ион гидроксония, образуется по реакции:

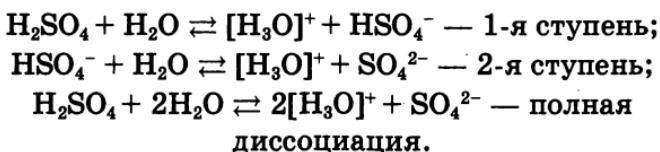


Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот можно объяснить образование кислых солей (KHSO_4 , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

Диссоциация H_2SO_4 с учетом воды:



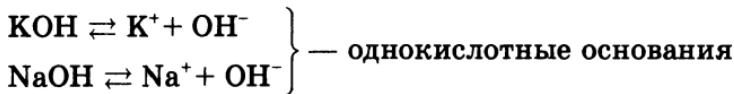
Растворимые кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы H^+ и ионы кислотных остатков.

Общие характерные свойства кислот определяются именно присутствием ионов водорода (изменение окраски индикатора, реакция нейтрализации и др.), и по этой причине кислоте можно дать следующее определение:

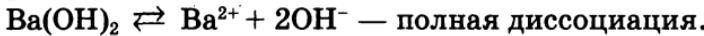
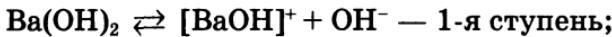
кислота — это электролит, который в водных растворах диссоциирует с образованием катионов водорода (H^+) и анионов кислотных остатков.

8.7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ОСНОВАНИЙ

Растворимые основания (щелочи) в водных растворах диссоциируют на отрицательно заряженные гидроксид-ионы и положительные ионы металлов:



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

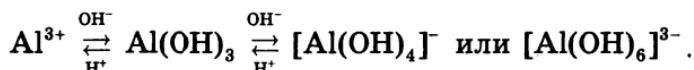
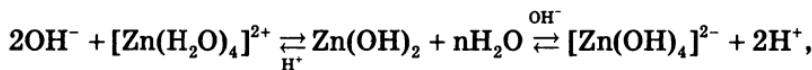


Ступенчатой диссоциацией оснований многозарядных металлов объясняется их способность образовывать основные соли (FeOHC_l , $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$ и др.).

Общие характерные свойства оснований определяются присутствием в растворах гидроксид-ионов (изменение окраски индикаторов, реакция нейтрализации, взаимодействие с растворимыми солями), и по этой причине основанию, как и кислоте, можно дать определение, исходя из характера электролитической диссоциации:

основание — это электролит, который в водных растворах диссоциирует с образованием только одного вида анионов — гидроксид-ионов (OH^-).

Амфотерные основания (Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 и др.) диссоциируют в водном растворе как по типу кислот, так и по типу оснований. Они вступают в реакцию и с кислотами, и с основаниями:



8.8. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

Если процесс диссоциации представить в виде уравнения обратимой реакции



то скорости прямой v_1 и обратной v_2 реакций можно записать в следующем виде:

$$v_1 = k_1[\text{KA}], v_2 = k_2[\text{K}^+][\text{A}^-],$$

где $[\text{KA}]$ — концентрация электролита; $[\text{K}^+]$ и $[\text{A}^-]$ — концентрации катиона и аниона соответственно.

Для обратимого и равновесного процесса электролитической диссоциации скорости прямой и обратной реакции равны ($v_1 = v_2$), поэтому, применяя закон действующих масс к обратимым системам (см. раздел 6.6), получим

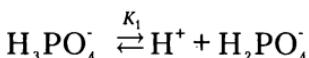
$$K_g = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} .$$

Величина K_g называется *константой диссоциации* электролита. Чем больше K_g , тем меньше недиссоциированных молекул в растворе, т. е. тем сильнее электролит; чем меньше K_g , тем больше недиссоциированных молекул и тем электролит слабее. Например, уксусная кислота ($K_g = 1,76 \cdot 10^{-5}$) примерно в 10 раз слабее муравьиной кислоты HCOOH ($K_g = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Следовательно K_g является более точной характеристикой «силы» электролита, чем степень диссоциации α .

К водным растворам слабых электролитов, молекулы которых распадаются на однозарядные ионы (CH_3COOH , HCN , NH_4OH), применима формула $K_g = \alpha^2 \cdot C$, где C — общая концентрация электролита (моль/л), α — степень диссоциации (доли единицы).

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот

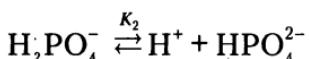
каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации. При электролитической диссоциации фосфорной кислоты по 1-й ступени



константу диссоциации можно выразить следующим образом:

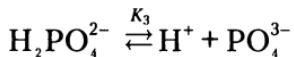
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4^-]} \cong 7 \cdot 10^{-3} (\alpha_1 = 27\%);$$

для 2-й ступени



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \cong 6 \cdot 10^{-8} (\alpha_2 = 0,15\%);$$

для 3-й ступени



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \cong 2 \cdot 10^{-13} (\alpha_3 = 0,005\%)$$

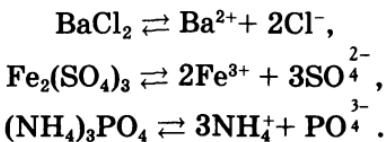
Из сравнения K_1 , K_2 и K_3 видно, что по 1-й ступени диссоциаций H_3PO_4 является кислотой средней силы, а по 2-й и 3-й ступеням — слабой и очень слабой: $K_1 > K_2 > K_3$.

Константы диссоциации показывают, что в растворе H_3PO_4 присутствуют в основном дигидрофосфат-ионы H_2PO_4^- , в меньшей степени — гидрофосфат-ионы HPO_4^{2-} и в очень малой фосфат-ионы. Такая особенность протекания процесса ионизации H_3PO_4 объясняет способность легко образовывать кислые соли, например NaH_2PO_4 (дигидрофосфат натрия), CaHPO_4 (гидрофосфат кальция) и др.

8.9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СОЛЕЙ

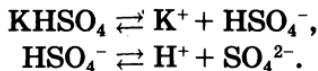
Диссоциация средних солей

Средние соли — это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов (а также катион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков:



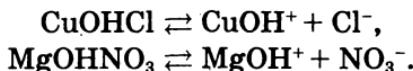
Диссоциация кислых солей

Кислые соли — это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов и водорода и анионы кислотных остатков:

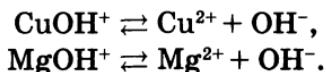


Диссоциация основных солей

Основные соли — это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы основных остатков и анионы кислотных остатков:

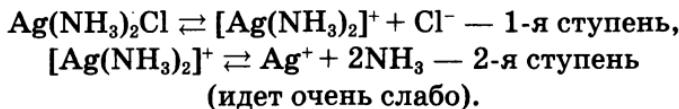


Возможна и вторая ступень диссоциации:



Диссоциация комплексных солей

Комплексные соли диссоциируют также ступенчато:



8.10. ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Высокую скорость многих химических реакций в растворах электролитов можно объяснить тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами. Для выявления сущности таких реакций их удобнее записывать не в молекулярном, а в ионно-молекулярном виде (табл. 29). Такие уравнения называют еще *ионными*.

В ионно-молекулярных уравнениях в виде ионов записываются сильные электролиты, а в виде молекул — малорастворимые соединения, газы и слабые электролиты.

Таблица 29

Составление ионного уравнения

<i>Правила составления ионного уравнения реакции</i>	<i>Пример</i>
1. Записать уравнение реакции в молекулярном виде	1. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$
2. По таблице растворимости (см. приложение 3) определить растворимость каждого вещества	2. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ р р н р
3. Записать уравнения диссоциации исходных веществ и продуктов реакции	3. $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, $2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$
4. Составить полное ионное уравнение реакции	4. $\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$
5. Найти одинаковые ионы в левой и правой частях, сократить их и записать сокращенное ионное уравнение реакции	5. $\text{Ba}^{2+} + \underline{2\text{Cl}^-} + \underline{2\text{Na}^+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \underline{2\text{Na}^+} + \underline{2\text{Cl}^-}$ $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$

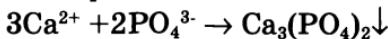
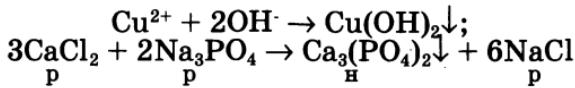
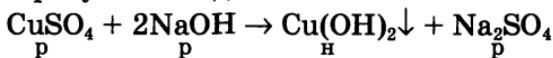
Большая практическая ценность ионных уравнений реакций состоит в использовании качественных реакций на различные ионы. Например, при помощи ионов серебра Ag^+ можно обнаружить присутствие в растворе ионов галогенов (Cl^- , Br^- , I^-), а при помощи ионов Ba^{2+} можно обнаружить ионы SO_4^{2-} (см. с. 136–137).

8.11. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА ДО КОНЦА

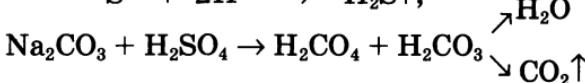
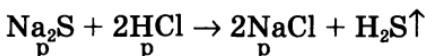
Реакции в водных растворах электролитов идут между ионами, образующимися в результате диссоциации электролитов, и поэтому они называются *реакциями ионного обмена*.

Реакции ионного обмена идут до конца только в следующих трех случаях.

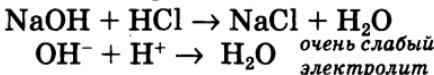
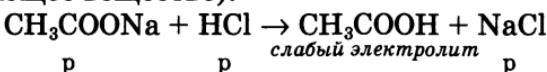
1. Если образуется осадок ↓:



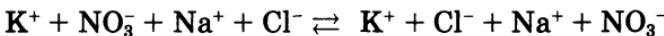
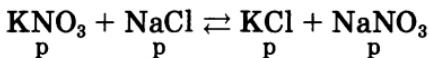
2. Если выделяется газ ↑:



3. Если образуется слабый электролит (малодиссоциирующее вещество):



При отсутствии ионов, которые образуют осадок, газ или слабый электролит, реакция является обратимой (точнее, нет реакции, идущей до конца):



В табл. 30 и 31 приведены качественные реакции на некоторые катионы и анионы (эта информация может оказаться полезной при выполнении лабораторных работ на занятиях в химической лаборатории).

Таблица 30

Качественные реакции на некоторые катионы

Катион	Реактив	Наблюдаемая реакция
Ag ⁺	Cl ⁻	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ белый творожистый осадок
Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$ белый осадок
Ba ²⁺	SO ₄ ²⁻	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ белый крист. осадок
Cu ²⁺	Щелочь OH ⁻	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ голубой осадок
Al ³⁺	Щелочь OH ⁻ (амфотерные свойства гидроксида)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ белый хлопьевидный осадок Al(OH) ₃ растворяется в избытке щелочи
Fe ²⁺	1. Щелочь OH ⁻	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ зеленоватый осадок Fe(OH) ₂ буреет на воздухе
Fe ³⁺	2. Красная кровяная соль K ₃ [Fe(CN) ₆]	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ синий осадок (турнбулева синь)
	1. Щелочь OH ⁻	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ бурый осадок
	2. Роданид аммония NH ₄ SCN	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 \downarrow$ кроваво-красный раствор
	3. Желтая кровяная соль K ₄ [Fe(CN) ₆]	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ осадок темно-синего цвета (берлинская лазурь)
NH ₄ ⁺	1. Щелочь OH ⁻	Выделение газа (аммиака) с резким запахом:
	2. Реактив Несслера (смесь комплексной соли K ₂ [HgI ₄] с KOH)	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4^+ + \text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{I} \downarrow$ осадок красно-бурового цвета

Таблица 31

Качественные реакции на некоторые анионы

Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
Cl ⁻	Нитрат серебра Ag ⁺	Cl ⁻ + Ag ⁺ → AgCl↓ белый твердистый осадок
Br ⁻	Нитрат серебра Ag ⁺	Br ⁻ + Ag ⁺ → AgBr↓ желтоватый осадок
I ⁻	Нитрат серебра Ag ⁺	I ⁻ + Ag ⁺ → AgI↓ желтый осадок
CO ₃ ²⁻	Растворы кислот H ⁺ Ba(OH) ₂	CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ → H ₂ O + CO ₂ ↑ выделение газа без запаха, вызывающего помутнение гидроксида бария: CO ₃ ²⁻ + Ba ²⁺ + 2OH ⁻ → BaCO ₃ ↓ + H ₂ O белый осадок
S ²⁻	Нитрат свинца (II) Pb(NO ₃) ₂	S ²⁻ + Pb ²⁺ → PbS↓ черный осадок
SO ₄ ²⁻	Соли бария Ba ²⁺	SO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → BaSO ₄ ↓ белый осадок
NO ₃ ⁻	H ₂ SO ₄ (конц.) + + Cu $\frac{t}{\text{--}}$	Cu + NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ → Cu ²⁺ + H ₂ O + NO ₂ ↑ выделение газа бурого цвета
PO ₄ ³⁻	Нитрат серебра Ag ⁺	PO ₄ ³⁻ + 3Ag ⁺ → Ag ₃ PO ₄ ↓ ярко-желтый осадок
CrO ₄ ²⁻	Соли бария Ba ²⁺	CrO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → BaCrO ₄ ↓ желтый осадок
SCN ⁻	Нитрат серебра, сульфат меди (II)	Ag ⁺ + SCN ⁻ → AgSCN↓ осадок белого цвета Cu ²⁺ + 2 SCN ⁻ → Cu(SCN) ₂ ↓ осадок черного цвета
NO ₂ ⁻	Иодид калия KI в кислой среде	2I ⁻ + 2NO ₂ ⁻ + 4H ⁺ → I ₂ + 2H ₂ O + 2NO↑ I ₂ окрашивает раствор в бурый цвет (или образуется темно-серый осадок)
CH ₃ COO ⁻	Хлорид железа (III) FeCl ₃	3CH ₃ COO ⁻ + Fe ³⁺ → Fe(CH ₃ COO) ₃ красно-бурый раствор Fe(CH ₃ COO) ₃ + 2H ₂ O $\frac{t}{\text{--}}$ → Fe(OH) ₂ CH ₃ COO↓ + 2CH ₃ COOH осадок основной соли

8.12. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Ионное произведение воды (K_b) — это произведение концентраций ионов водорода $[H^+]$ и гидроксид-ионов $[OH^-]$: $K_b = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$.

$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л — нейтральный раствор, $[H^+] = [OH^-]$;
 $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л — кислый раствор, $[H^+] > [OH^-]$;
 $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л — щелочного раствора, $[H^+] < [OH^-]$.

Водородный показатель (рН) — десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+], \quad [H^+] = 10^{-pH}.$$

$pH = 7$ — нейтральная среда;	$pOH = 7$ — нейтральная среда;
$pH < 7$ — кислая среда;	$pOH > 7$ — кислая среда;
$pH > 7$ — щелочная среда.	$pOH < 7$ — щелочная среда.

Наглядно взаимосвязь между $[H^+]$, рН и реакцией раствора можно выразить такой схемой (см. также табл. 32):



Таблица 32

Изменение цвета индикатора при действии кислот и щелочей

Индикатор	Цвет индикатора в среде		
	кислой ($pH < 7$)	нейтральной ($pH = 7$)	щелочной ($pH > 7$)
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Метилоранж	Розовый	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый

8.13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

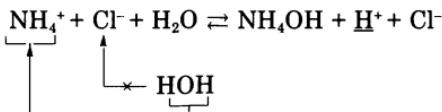
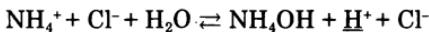
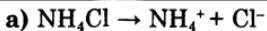
Гидролиз — реакция обменного разложения соли водой, в результате которого образуется слабый электролит.

Гидролиз соли зависит от ее природы. В табл. 33 приведены возможные случаи гидролиза солей в зависимости от их состава.

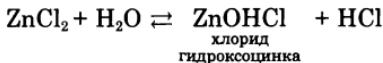
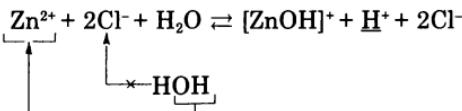
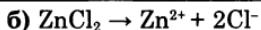
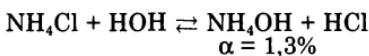
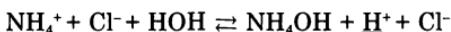
Таблица 33

Гидролиз солей, образованных сильными и слабыми кислотами и основаниями

Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой

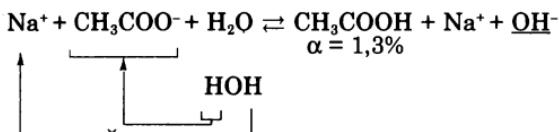
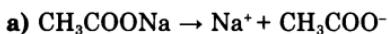


Полные ионные и молекулярные уравнения:

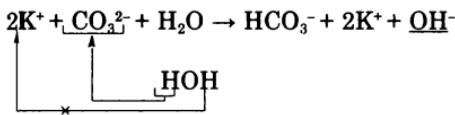
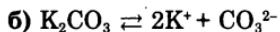
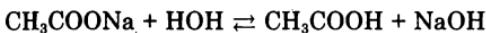
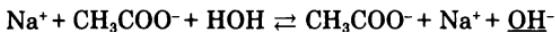


В растворе в обоих случаях — (а) и (б) — накапливаются ионы H^+ , значит, среда кислая, $\text{pH} < 7$, индикатор лакмус окрашивается в красный цвет. Гидролиз ведет к образованию слабого основания (или основной соли), растворы таких солей проявляют кислую реакцию

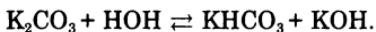
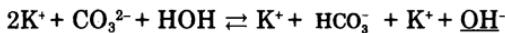
**Соли, образованные сильным основанием
и слабой кислотой**



Полные ионные и молекулярные уравнения:

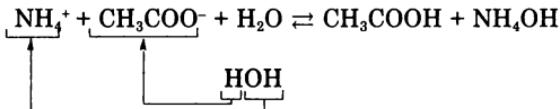
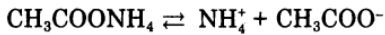


Полные ионные и молекулярные уравнения:

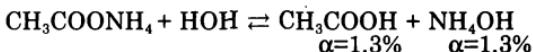


В обоих случаях — (а) и (б) — накапливаются ионы OH^- , значит, среда щелочная, $\text{pH} > 7$, индикатор фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет, а метилоранж — в желтый. Гидролиз ведет к образованию слабой кислоты (или кислой соли), растворы таких солей проявляют щелочную реакцию

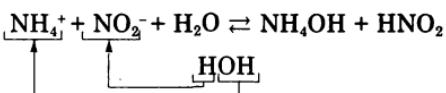
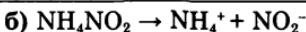
**Соли, образованные слабым основанием
и слабой кислотой**



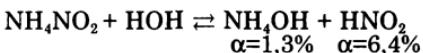
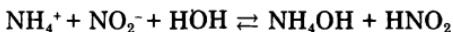
Полные ионные и молекулярные уравнения:



Так как $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})=\alpha(\text{NH}_4\text{OH})$, то среда нейтральная, $\text{pH} = 7$



Полные ионные и молекулярные уравнения:



$$\alpha(\text{HNO}_2) > \alpha(\text{NH}_4\text{OH}).$$

Среда слабокислая, $\text{pH} < 7$, индикатор лакмус окрашивается в слабо-красный цвет

в) Гидролиз некоторых солей может идти до конца:



В этом случае образуются нерастворимое вещество и газ, которые уходят из сферы химической реакции, поэтому реакция практически необратима, а значит, такие соли невозможно получить в растворе

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

Количественно процесс гидролиза солей можно выразить *степенью гидролиза* $\beta = [\text{C}]_{\text{гидр}} / [\text{C}]_{\text{растv}} \cdot 100\%$, где $[\text{C}]_{\text{гидр}}$ — число гидролизованных молекул, $[\text{C}]_{\text{растv}}$ — общее число растворенных молекул. Степень гидролиза зависит от химической природы образующихся при гидролизе кислоты или основания и будет тем больше, чем слабее кислота и основание при прочих равных условиях. Например, для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, значения β могут составлять от 0,01% до 99%: $\beta(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01\%$, $\beta(\text{KCN}) = 3,7\%$; $\beta[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 77\%$; $\beta[(\text{NH}_4)_2\text{S}] = 99\%$.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

9.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Процессы, происходящие в них, и типы ОВР отражены в табл. 34 и 35.

Таблица 34

Характеристика окислительно-восстановительных реакций

Наименование процесса	Примеры	Характерные особенности
Окисление — процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом	$\text{Al}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{H}_2^0 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$, $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$, здесь Al^0 , Fe^{2+} , H_2^0 , Cl^- — восстановители.	В процессе окисления восстановитель окисляется, и степень окисления атомов повышается
Восстановители — атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны	В реакциях $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+2}{\text{CuSO}_4} \rightarrow \overset{+2}{\text{ZnSO}_4} + \overset{0}{\text{Cu}}$ и $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{Zn}}$ (реакция окисления) Zn^0 — восстановитель	
Восстановление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом	$\text{S}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$, $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, здесь S^0 , Cl_2 , Fe^{3+} — окислители.	В процессе восстановления восстановитель восстанавливается, и степень окисления атомов понижается
Окислители — атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны	В реакциях $\text{Zn}^0 + \overset{+2}{\text{CuSO}_4} \rightarrow \overset{+2}{\text{ZnSO}_4} + \overset{0}{\text{Cu}^0}$ и $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$ (реакция восстановления) Cu^{+2} — окислитель	



Таблица 35

Типы окислительно-восстановительных реакций

Тип ОВР	Примеры	Отличительная особенность
Внутримолекулярные	$(\text{NH}_4)_2 \overset{-3}{\text{Cr}_2} \overset{+6}{\text{O}_7} \xrightarrow{t^\circ} \overset{0}{\text{N}_2} + \overset{+3}{\text{Cr}_2} \overset{0}{\text{O}_3} + 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na} \overset{+5-2}{\text{NO}_3} \rightarrow 2\text{Na} \overset{+3}{\text{NO}_2} + \overset{0}{\text{O}_2}$	Реакции идут с изменением степени окисления разных атомов в одной молекуле
Межмолекулярные	$\text{Cu}^0 + \overset{+2}{\text{Hg}} (\text{NO}_3)_2 \rightarrow \overset{+2}{\text{Cu}} (\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}^0$, $\overset{+3}{\text{Fe}_2} \overset{0}{\text{O}_3} + \text{H}_2^0 \rightarrow 2\text{Fe}^0 + 3\overset{+1}{\text{H}_2}\text{O}$, $2\text{H}_2 \overset{-2}{\text{S}} + \text{H}_2 \overset{+4}{\text{S}} \overset{0}{\text{O}_3} \rightarrow 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакции идут с изменением степени окисления атомов в молекулах разных веществ
Самоокисления-само восстановления (диспропорционирования)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2^0 \rightleftharpoons \text{H} \overset{-1}{\text{Cl}} + \text{H} \overset{+1}{\text{ClO}}$ $3\text{K}_2 \overset{+6}{\text{Mn}} \overset{0}{\text{O}_4} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K} \overset{+7}{\text{Mn}} \overset{0}{\text{O}_4} + \text{Mn} \overset{+4}{\text{O}_2} + 4\text{KOH}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K} \overset{-1}{\text{Cl}} + \text{K} \overset{+1}{\text{ClO}} + \text{H}_2\text{O}$	Реакции идут с изменением степени окисления одинаковых атомов в молекуле одного и того же вещества

Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе и являются основой жизнедеятельности живых организмов, поскольку с ними связаны обмен веществ, процессы дыхания, брожения, гниения, фотосинтез в зеленых растениях (см. с. 24). Широкое применение ОВР получили в технике, например в процессах коррозии металлов, горения различных топлив, металлургических, электролитических и других процессах. Наиболее эффективно ОВР используются в электролизе. Этим способом получают многие металлы (щелочные, щелочноземельные, алюминий), а также такие неметаллы, как водород, кислород, хлор.

9.2. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОВР (метод электронного баланса)

<i>Правила составления уравнений ОВР</i>	<i>Примеры</i>
1. Записать схему химической реакции	I. $\underline{\text{KI}} + \underline{\text{FeCl}_3} \rightarrow \underline{\text{I}_2} + \underline{\text{FeCl}_2} + \text{KCl}$ (1, 2, 3) (восстановитель) 1 $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$ (процесс окисления) (4, 5, 6)
2. Определить элементы, атомы которых изменяют свои степени окисления в ходе реакции	(окислитель) 2 $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (процесс восстановления)
3. Подчеркнуть символы элементов, атомы которых изменяют степени окисления	$2\text{KI} + 2\text{FeCl}_3 = \text{I}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl}$ (6, 7)
4. Составить уравнения электронного баланса, показать окислитель и восстановитель	II. $\underline{\text{Al}}^0 + \underline{\text{O}_2} \rightarrow \underline{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (1, 2, 3) (восстановитель) 4 $\text{Al}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (процесс окисления) (4, 5, 6) (окислитель) 3 $\text{O}_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ (процесс восстановления)
5. Уравнять число электронов, отданных восстановителем, и число электронов, присоединенных окислителем	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (6, 7)
6. Определить коэффициенты при восстановителе и окислителе	III. $\underline{\text{Mg}}^0 + \underline{\text{HNO}_3(p)} \rightarrow \underline{\text{Mg(NO}_3)_2} + \underline{\text{N}_2^0} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (восстановитель) 5 $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ (процесс окисления) (окислитель) 1 $2\text{N}^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2^0$ (процесс восстановления)
7. Записать окончательное уравнение ОВР	$5\text{Mg}^0 + 12\text{HNO}_3(p) \rightarrow 5\text{Mg(NO}_3)_2 + \text{N}_2^0 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

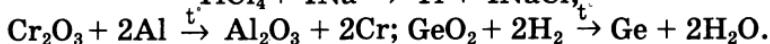
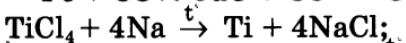
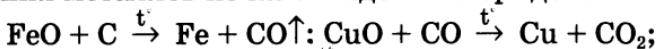
Проверить правильность составленного уравнения ОВР по числу атомов одного и того же элемента в левой и правой частях ОВР. Уравнение ОВР составлено верно, если число атомов всех элементов в правой и левой частях уравнения равны между собой.

9.3. ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

В периодах периодической системы Д. И. Менделеева слева направо усиливается окислительная способность атомов элементов и уменьшается их восстановительная способность; в главных подгруппах сверху вниз усиливается восстановительная способность атомов элементов и уменьшается их окислительная способность. Наиболее активными восстановителями являются металлы I и II групп, наиболее активными окислителями — неметаллы VI и VII групп (кислород, озон, галогены). Основные восстановители и окислители приведены ниже:

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод, CO, H ₂ S, SO ₂ , H ₂ SO ₃ и соли сернистой кислоты	Галогены; Cl ₂ , O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , K ₂ MnO ₄ , Соли хромовых кислот K ₂ Cr ₂ O ₇ и K ₂ CrO ₄
Бескислородные кислоты: HI, HBr, HCl, H ₂ S Соли SnCl ₂ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	Кислоты HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (конц.), H ₂ SeO ₄ , HClO ₄ , HMnO ₄
Соединения азота: HNO ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ (гидразин), NO	Оксиды металлов: CuO, Ag ₂ O, PbO ₂ , CrO ₃ , MnO ₂
Фосфористая кислота H ₃ PO ₃	Ионы благородных металлов: Ag ⁺ , Au ³⁺ и др.
Органические соединения: спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза	Хлорид железа (III) FeCl ₃ Гипохлориты, хлораты и перхлораты «Царская водка» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот)
Катод при электролизе	Анод при электролизе

В металлургии наибольшее применение находят следующие восстановители: углерод и оксид углерода (II), активные металлы и водород, используемые для восстановления металлов из их оксидов и хлоридов:



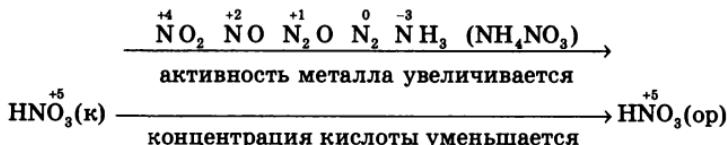
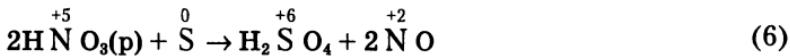
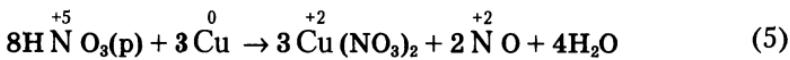
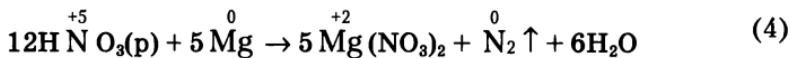
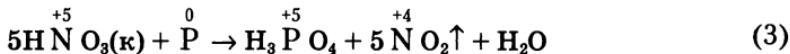
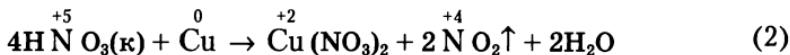
Водородом восстанавливают также вольфрам и молибден из их оксидов.

9.4. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ



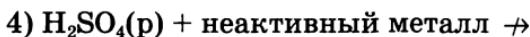
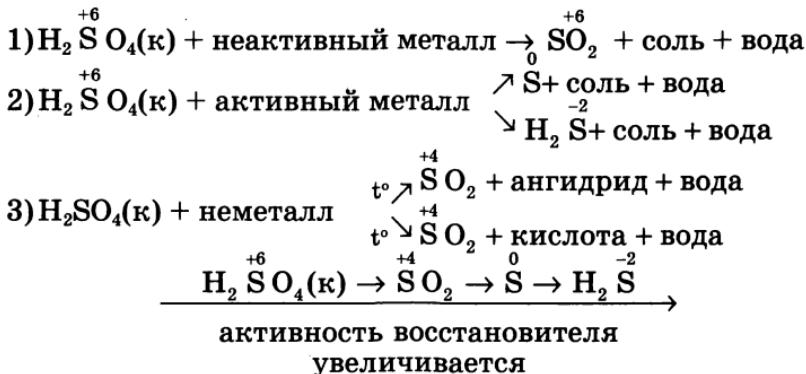
$\text{HNO}_3(\text{k})$, $\text{HNO}_3(\text{p})$, $\text{HNO}_3(\text{op})$ — азотная кислота концентрированная, разбавленная и очень разбавленная

Приближенные схемы реакций:

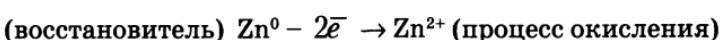
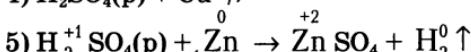
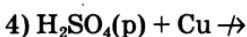
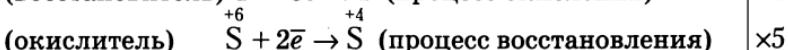
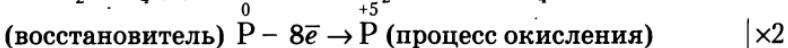
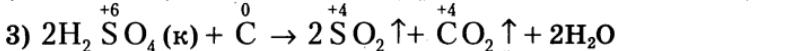
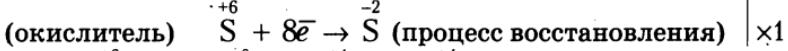
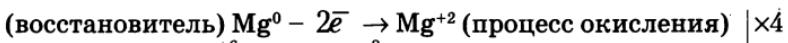
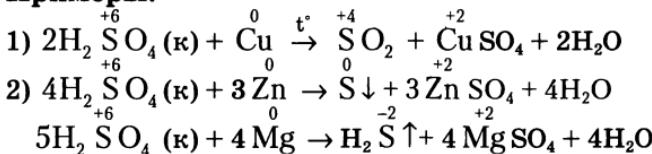


9.5. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Схема протекания реакций:

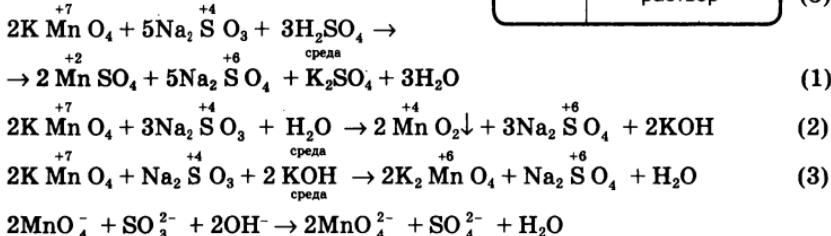


Примеры:

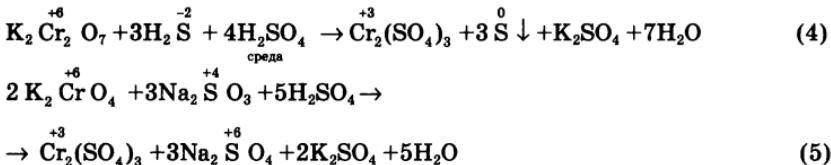


9.6. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ ОВР

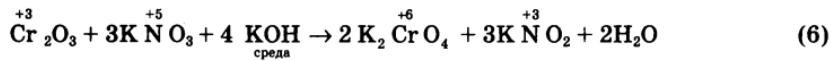
KMnO_4 (MnO_4^-) фиолетовый раствор $+7$	Кислая среда (H^+) \rightarrow	Mn^{2+} бесцветный раствор	(1)
	Нейтральная среда (H_2O) \rightarrow	Mn^{4+} MnO_2 бурый осадок	(2)
	Щелочная среда (OH^-) \rightarrow	MnO_4^{2-} зеленый раствор	(3)



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оранжевый раствор $+6$	Кислая среда (H^+) \rightarrow	Cr^{3+} синий раствор	(4)
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ среда} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\overset{+3}{\text{S}} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \quad (4)$		(5)



Cr_2O_3	Щелочная среда (OH^-) \rightarrow	$\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}\text{O}_4$	(6)
---	--	---	-----



9.7. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита.

При электролизе на катоде происходит восстановление ($\text{Э}^{+n} + n \bar{e} \rightarrow \text{Э}^0$, где Э — элемент), а на аноде — окисление ($\text{Э}^{-n} - n \bar{e} \rightarrow \text{Э}^0$). Характер идущих при электролизе процессов зависит от состава электролита, материала электродов, режима электролиза и др. Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.

Электролиз расплава электролита

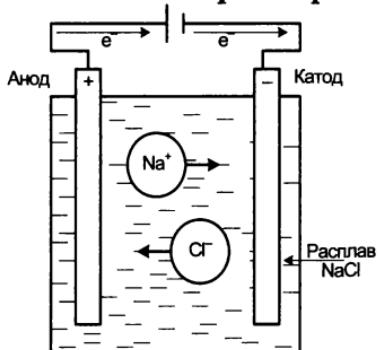
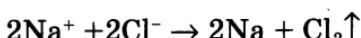
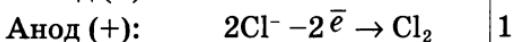
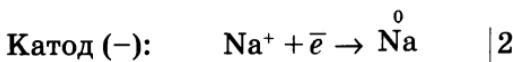
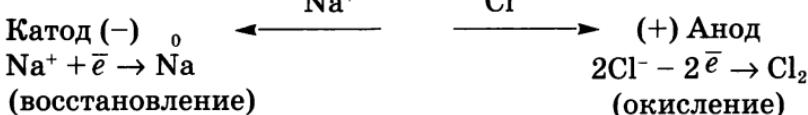
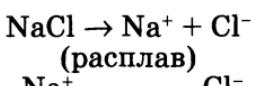


Рис. 34
Схема установки
для электролиза расплава NaCl

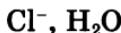
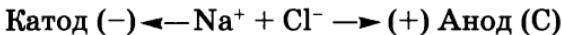
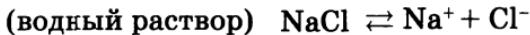
Катод — восстановитель; анод — окислитель (графит, уголь, металлы Pt, Au — инертный электрод; Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Cr — растворимый электрод)

Процесс электролиза расплава NaCl (рис. 34) идет по следующей схеме:



Схемы электролиза водных растворов некоторых солей

1. Электролиз раствора NaCl (инертные электроды).

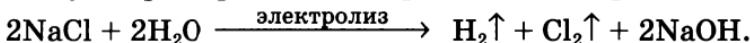


(восстановление)

(окисление)

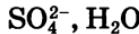
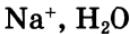
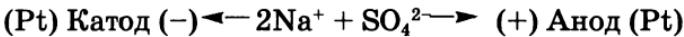


Суммарная реакция: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, или



В растворе остаются ионы Na^+ и OH^- .

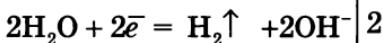
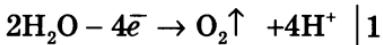
2. Электролиз раствора K_2SO_4 (инертные электроды).



(восстановление)

(окисление)

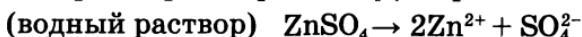
В прикатодном пространстве собираются ионы Na^+ и OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счет образования серной кислоты. Суммарное уравнение:



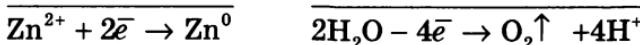
Если катодное и анодное пространство не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду, и тогда уравнение имеет вид: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.

Таким образом, электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, при этом растворенная соль остается неизменной.

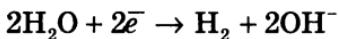
3. Электролиз раствора ZnSO_4 (инертные электроды).



Катод (-) $\leftarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow (+)$ Анод (C)

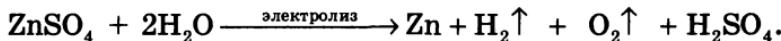
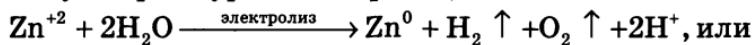


(восстановление) (окисление)



(восстановление)

Суммарное уравнение реакции:



4. Электролиз раствора CuCl_2 (растворимый медный анод).



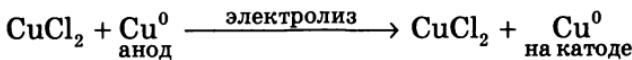
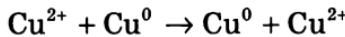
Катод (-) $\leftarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow (+)$ Анод



(восстановление)

(окисление)

Суммарное уравнение реакции:



Таким образом, электролиз водного раствора CuCl_2 сводится к растворению анода и осаждению меди на катоде.

Окислительные свойства катионов

Li^+ , Rb^+ , K^+ , Ba^{2+} , ...,
 Mg^{2+} , Al^{3+}

Mn^{2+} , Zn^{2+} , ...,
 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+}

Усиливается окислительная способность ионов

Происходит восстановление воды:
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 $(2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2)$

Катионы металлов остаются в растворе

Происходит восстановление катионов металлов:
 $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$,
 $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$

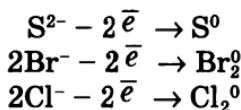
Ряд анионов, окисляющихся на нерастворимом (инертном) аноде

S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-
 OH^-

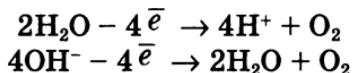
SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- ,
 NO_2^- , ..., F^-
(кислородсодержащие анионы и F^-)

Восстановительные свойства ослабевают

Происходит окисление анионов:



Происходит окисление воды:



В растворе остаются анионы кислотных остатков

Законы Фарадея

Количества веществ, выделяющихся на электродах, подчиняются законам Фарадея.

1. При электролизе электролита количества веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, протекшему через электролизер.

2. При электролизе различных электролитов одинаковые количества электричества выделяют на электродах количества веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам*.

Масса металла m (в граммах), осаждающаяся на катоде, согласно законам Фарадея, может быть вычислена по формуле:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau = \frac{\mathcal{E}}{96\,500} \cdot q$$

где \mathcal{E} — эквивалентная масса металла, г/моль,

$$\left(\mathcal{E} = \frac{M}{N(e)} \right),$$

$N(e)$ — число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления 1 моль вещества на электроде; F — константа Фарадея ($F = 96\,500$ Кл); I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, с; q — число кулонов ($A \cdot s$), соответствующее силе тока I и времени τ ($q = I \cdot \tau$).

* Химический эквивалент элемента — это количество элемента или вещества, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество его атомов в химических реакциях:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{n} = \frac{M}{n},$$

где \mathcal{E} — эквивалент; A, M — атомная и молекулярная массы; n — валентность или основность.

9.8. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент — это прибор, который преобразует химическую энергию в электрическую.

Схема простейшего гальванического элемента Даниэля представлена на рис. 35.

Схематическое изображение медно-цинкового элемента: $Zn^0|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu^0$. В такой записи одной чертой обозначается двойной электрический слой (рис. 37), которому соответствует электродный потенциал, а двойной чертой — электролитический ключ.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, каждый из которых опущен в сосуд с соответствующим раствором соли: цинковый электрод погружен в раствор соли $ZnSO_4$, а медный электрод — в раствор $CuSO_4$. Сосуды соединены электролитическим мостиком, заполненным концентрированным раствором электролита (например, $NaCl$, NH_4NO_3 или KNO_3), который служит ионным проводником между двумя сосудами.

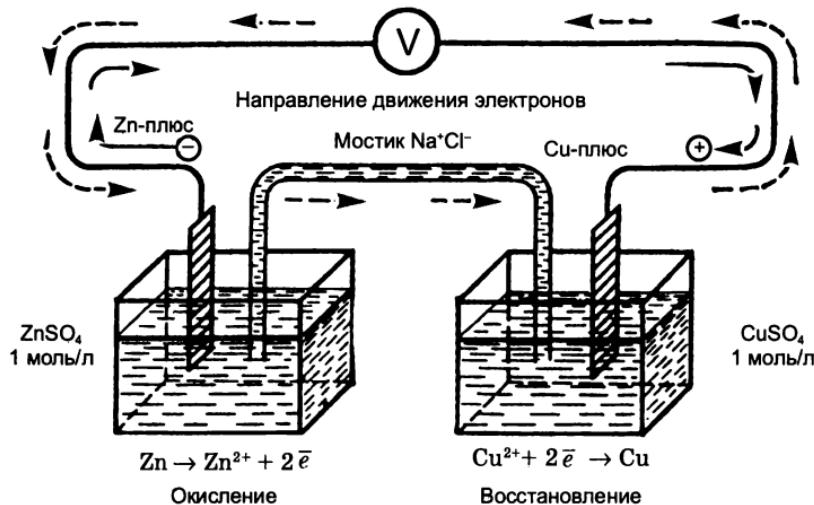


Рис. 35
Схема медно-цинкового гальванического элемента:
→ путь электронов; —→ путь ионов

Если электроды (Zn и Cu) соединить металлической проволокой, то электроны с Zn-электрода будут переходить к Cu-электроду и в цепи появится электрический ток, который можно зарегистрировать вольтметром. Суммарное уравнение реакции, идущей в элементе: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$. Электроны от анода (Zn), который является восстановителем и заряжен отрицательно, по внешней цепи переходят к катоду (Cu), который является окислителем и заряжен положительно. На электродах идут электрохимические процессы ($Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ и $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$), и в растворе наблюдается направленное движение ионов.

Таким образом, в гальваническом элементе электрический ток возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, и поэтому в принципе любая окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, если она протекает в гальваническом элементе (см. рис. 35).

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (E_s) равна алгебраической сумме электродных потенциалов реакции окисления и реакции восстановления: $E_s = E_{окисл}^0 - E_{восст}^0$.

$$E_s^0 = E_k^0 - E_a^0$$

E_s^0 — стандартная ЭДС элемента;

E_k^0 — стандартный электродный потенциал катода;

E_a^0 — стандартный электродный потенциал анода.

Для медно-цинкового элемента ЭДС при стандартных условиях (E_s^0) равна 1,1 В:

$$E_{Cu-Zn}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

К гальваническим элементам (ГЭ) относятся элемент Даниэля—Якоби, элемент Вестона и аккумуляторы. Гальванический элемент Вестона используют как источник эталонного напряжения при измерении ЭДС гальванических элементов.

Аккумуляторы предназначены для многократного использования и состоят из нескольких ГЭ, соединенных последовательно или параллельно. Наиболее распространенными аккумуляторами являются свинцовые $Pb|H_2SO_4|PbO_2|Pb$, железо-никелевые $Fe|KOH|NiOOH|Ni$ и кадмий-никелевые $Cd|KOH|NiOOH|Ni$ (вертикальные черточки обозначают границы между электродами и электролитами). В свинцовых кислотных аккумуляторах положительным полюсом является электрод из PbO_2 (в виде пасты, наполняет ячейки свинцовой решетки), отрицательным полюсом служит свинцовый электрод, а электролитом — 20–30%-й водный раствор серной кислоты.

Процесс генерирования тока (разрядка аккумулятора) в свинцовом аккумуляторе можно выразить уравнением реакции, идущей справа налево (разрядка аккумулятора): $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightleftharpoons{\text{разрядка}} 2PbSO_4 + 2H_2O$. При зарядке аккумулятора реакция идет в обратном направлении. На отрицательном полюсе: $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$; образующиеся ионы Pb^{2+} осаждаются на аноде в виде $PbSO_4$. На положительном полюсе: $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$; образующиеся ионы Pb^{2+} осаждаются на катоде в виде $PbSO_4$. О степени разрядки аккумулятора судят по концентрации H_2SO_4 , замеряя ее плотность.

В щелочном аккумуляторе отрицательным полюсом служит железная или кадмивая пластина, положительный полюс изготовлен из никеля, заполненного Ni_2O_3 , а в качестве электролита используется 20%-й раствор КОН. Процесс зарядки и разрядки (генерация тока) происходит в соответствии с уравнением: $Fe + Ni_2O_3 \xrightleftharpoons[\text{зарядка}]{\text{разрядка}} Fe(OH)_2 + + 2Ni(OH)_2$. На отрицательном полюсе идут реакции: $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$; $Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$. На положительном полюсе: $Ni_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni^{2+} + 6OH^-$; $Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2$.

9.9. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Для определения направления и полноты протекания ОВР в водных растворах обычно пользуются значениями электродных потенциалов.

Электродный потенциал (E) — это разность потенциалов между металлом и раствором его соли, в который он погружен.

Наличие электродного потенциала объясняется тем, что при погружении металла в воду под действием полярных молекул воды ионы металла начинают гидратироваться и переходить в раствор. При этом металл заряжается отрицательно, поскольку в нем остаются электроны, а раствор — положительно (рис. 36), и между металлом и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:

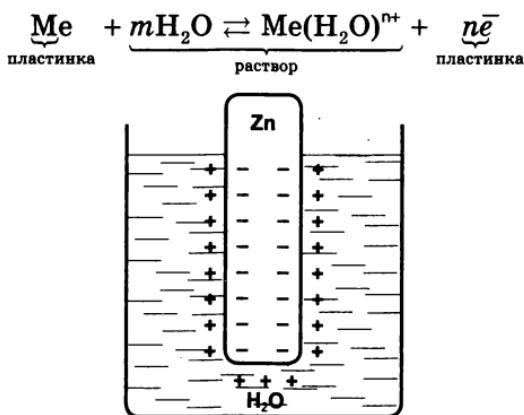


Рис. 36
Схема образования заряда на цинковой пластинке

Если металл опускать не в воду, а в раствор его соли, то активные металлы в растворах своих солей заряжаются отрицательно, а неактивные — положительно (рис. 37), на границе раздела металл — раствор образуется двойной электрический слой ($\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$) и возникает разность по-

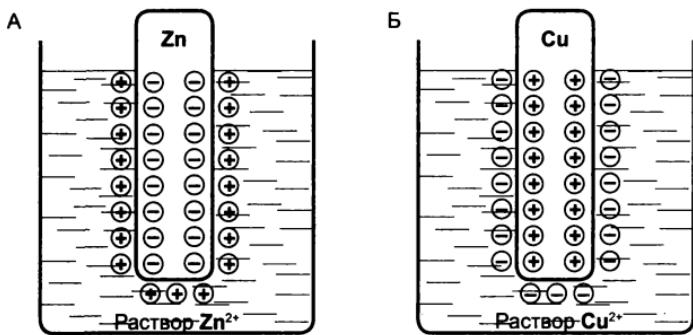


Рис. 37

Образование двойного электрического слоя
при погружении металла в раствор его собственной соли
А — активный металл; Б — малоактивный металл

тенциалов между металлом и жидкой фазой (электродный потенциал), который непосредственно измерить невозможно. Поэтому измеряют относительный потенциал, называемый стандартным потенциалом.

Стандартный электродный потенциал (E^0) металла — это разность потенциалов между металлом, опущенным в раствор его соли с концентрацией 1 моль/л, и нормальным водородным электродом при давлении 101,3 кПа и температуре 298 К (+25°C).

Водородный электрод состоит из рыхлой платиновой пластинки, насыщенной водородом при давлении 101,3 кПа и температуре 298 К и опущенной в 1 М раствор серной кислоты.

Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при температуре 298 К:

$$\left(E_{\frac{1}{2}H_2/H^+}^0 = 0 \right).$$

Схема гальванического элемента для измерения стандартного электродного потенциала цинкового электрода $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ показана на рис. 38. Измерения проводятся при стандартных условиях ($T = 298$ К, $P_{H_2} = 101,3$ кПа, концентрация ионов H^+ и Zn^{2+} равна 1 моль/л).

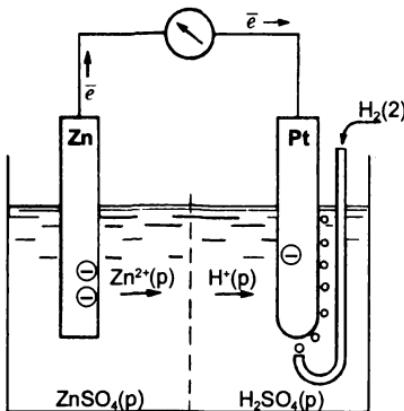


Рис. 38
Схема гальванического элемента,
состоящего из цинкового и водородного электродов

Величина стандартного электродного потенциала E^0 характеризует восстановительные свойства металла: для активных металлов $E^0 < 0$, для неактивных $E^0 > 0$. Если расположить все металлы в порядке увеличения значений E^0 , образуется ряд стандартных электродных потенциалов металлов (табл. 36), который известен также как **электрохимический ряд напряжений металлов**. Электрохимический ряд напряжений можно использовать для определения (прогнозирования) последовательности восстановления ионов металлов в процессе электролиза и определения возможности протекания ОВР замещения в водной среде.

Зависимость электродного потенциала окислительно-восстановительной системы от концентрации окисленной и восстановительной форм вещества можно выразить уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.}}}{C_{\text{вост.}}},$$

где E — электронный потенциал при одномолярной концентрации раствора; $R = 8,314$ Дж/(К·моль) — универсальная газовая постоянная; T — температура в градусах Кельвина; n — число электронов, принимающих участие в ОВР; F — константа Фарадея ($F = 96500$ Кл).

Для водородного электрода уравнение Нернста имеет вид: $E = -0,059$ рН.

Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Электрод	Электродный процесс	Потенциал, В
М е т а л ы		
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons Li	-3,02
K ⁺ /K	K ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons K	-2,92
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Ca	-2,84
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons Na	-2,71
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Mg	-2,38
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3 \bar{e} \rightleftharpoons Al	-1,66
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Mn	-1,05
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3 \bar{e} \rightleftharpoons Cr	-0,74
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Fe	-0,441
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Ni	-0,23
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ +3 \bar{e} \rightleftharpoons Fe	-0,036
2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons H ₂	\pm 0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Cu	+0,34
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Hg	+0,70
Hg ⁺ /Hg	Hg ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons Hg	+0,798
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons Ag	+0,799
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2 \bar{e} \rightleftharpoons Pt	+1,20
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3 \bar{e} \rightleftharpoons Au	+1,50
Au ⁺ /Au	Au ⁺ +1 \bar{e} \rightleftharpoons Au	+1,70
Н е м е т а л ы		
Te/Te ²⁻	Te+2 \bar{e} \rightleftharpoons Te ²⁻	-1,14
Se/Se ²⁻	Se+2 \bar{e} \rightleftharpoons Se ²⁻	-0,78
S/S ²⁻	S+2 \bar{e} \rightleftharpoons S ²⁻	-0,51
I ₂ /2I ⁻	I ₂ +2 \bar{e} \rightleftharpoons 2I ⁻	+0,536
Br ₂ /2Br ⁻	Br ₂ +2 \bar{e} \rightleftharpoons 2Br ⁻	+1,06
Cl ₂ /2Cl ⁻	Cl ₂ +2 \bar{e} \rightleftharpoons 2Cl ⁻	+1,358

10. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

10.1. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Физические и химические свойства металлов отражены в табл. 37 и 38.

Таблица 37

Физические свойства металлов

Свойство	Определение	Значения для некоторых металлов	Примечание
Металлический блеск	Способность поверхности металла отражать световые лучи	$\xrightarrow{\text{Al, Ag}}$ Уменьшение отражательной способности	In и Ag отражают свет лучше других металлов, поэтому применяются для изготовления зеркал
Плотность (ρ), кг/м ³ (г/см ³)	Физическая величина, измеряемая отношением массы тела к его объему	$\rho < 5000 \text{ кг/м}^3$ — легкие металлы: Li, Ca, Na, Mg, Al. $\rho > 5000 \text{ кг/м}^3$ — тяжелые металлы: Zn, Fe, Ni, Cr, Pb, Ag, Au, Os	Самый легкий металл — литий: $\rho(\text{Li}) = 530 \text{ кг/м}^3$. Самый тяжелый — осмий: $\rho(\text{Os}) = 22600 \text{ кг/м}^3$
Твердость (H)	Способность (свойство) твердого тела сопротивляться проникновению в него другого тела	Твердость некоторых металлов по шкале Мооса: $H(\text{Na}) = 0,4$; $H(\text{Sn}) = 1,8$; $H(\text{Au}) = 2,5$, $H(\text{Al}) = 2,9$; $H(\text{Fe}) = 4$; $H(\text{Ni}) = 5$, $H(\text{Cr}) = 9$	Самые мягкие металлы: K, Rb, Cs, Na (режутся ножом). Самый твердый — Cr (режет стекло)
Пластичность	Способность тела изменять свою форму под действием внешних сил без разрушения	$\xrightarrow{\text{Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe}}$ Уменьшение пластичности	Из пластичного Au можно изготовить фольгу толщиной 0,003 мм

Свойство	Определение	Значения для некоторых металлов	Примечание
Температура плавления ($T_{\text{пл}}$), °C	Температура, при которой осуществляется процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое	$T_{\text{пл}} > 1000^{\circ}\text{C}$ — тугоплавкие металлы: Au, Cu, Ni, Fe, Pt, Ta, Nb, Mo, W. $T_{\text{пл}} < 1000^{\circ}\text{C}$ — легкоплавкие металлы: Hg, K, Na, Sn, Pb, Zn, Mg, Al, Ca	Самая низкая $T_{\text{пл}}$ у ртути: $T_{\text{пл}}(\text{Hg}) = -39^{\circ}\text{C}$, а самая высокая — у вольфрама: $T_{\text{пл}}(\text{W}) = 3410^{\circ}\text{C}$
Теплопроводность (λ)	Способность тела передавать теплоту от более нагретых его частей к менее нагретым	$\xrightarrow{\text{Ag, Cu, Au, Al, W, Fe}}$ Уменьшение λ	
Электропроводность (σ)	Свойство вещества проводить электрический ток (обусловлено наличием в нем свободных электронов или ионов)	$\xrightarrow{\text{Ag, Cu, Au, Al, W, Fe}}$ Уменьшение σ	При нагревании σ уменьшается, так как усиливается колебательное движение атомов и ионов в узлах решетки и затрудняется движение электронов

Связь атомов в металлических кристаллах обусловлена наличием электронов, которые обладают значительной свободой движения в кристаллической решетке, образуемой положительными ионами металла (см. рис. 15, с. 85). Это обеспечивает высокую теплопроводность и электропроводность металлов.

Многие эксплуатационные свойства металлов зависят от их структуры, определяемой условиями получения и последующей термической обработкой. Это создает возможность изменять свойства металлов в широких пределах и позволяет подразделять их на конструкционные, электротехнические, жаропрочные и другие материалы.

Химические свойства металлов

Реагенты	Реакции	Примечание
Простые вещества	$\text{Li}(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{BaO})$ при комнатной температуре $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{CuO}$, $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{FeCl}_3$, $\text{Zn} + \text{S} \xrightarrow{\text{t}} \text{ZnS}$, $3\text{Mg} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{t}} \text{Mg}_3\text{N}_2$, $4\text{Al} + 3\text{C} \xrightarrow{\text{t}} \text{Al}_4\text{C}_3$, $3\text{Ca} + 2\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2$, $\text{Ca} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$	$\text{Li}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}$ окисляются при обычных условиях, Cu, Hg — при нагревании; $\text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$ не окисляются
Сложные вещества (вода, кислоты, соли)	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ (металлы группы I A и Ca, Sr и Ba) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow$ $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4^{+6}(\text{k}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+4}$ $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_4^{+6}(\text{k}) \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + \text{S}_\downarrow^0 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^0$ $4\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{SO}_4^{+6}(\text{k}) \rightarrow 4\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}^{-2} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}$ $\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4^{+5}(\text{k}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+4}$ $4\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{SO}_4^{+5}(\text{k}) \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}^{+1} + 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+1}$	$\text{Li}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}$ реагируют с H_2O при обычных условиях; $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ реагируют с парами H_2O ; $\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$ не реагируют с H_2O при нагревании
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k})$ и $\text{HNO}_3(\text{k})$ (концентрированные кислоты)	$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{p}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{+2}$ $5\text{Mg} + 12\text{HNO}_3(\text{p}) \rightarrow 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^0$ $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3(\text{op})^* \rightarrow 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{-3}$	Металлы от Li до Pb реагируют с разбавленными кислотами; $\text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$ не реагируют с разбавленными кислотами (исключение HNO_3)

* (оп) — очень разбавленный раствор

Реагенты	Реакции	Примечание
Растворы солей	$Zn + CuCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Cu \downarrow$ (более активный металл вытесняет из раствора соли менее активный металл) $Ba + CuCl_2 \rightarrow ?$ p а) $Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2 \uparrow$ б) $Ba(OH)_2 + CuCl_2 \rightarrow BaCl_2 + Cu(OH)_2 \downarrow$ p в) $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$ г) $Ba + CuCl_2 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + H_2 \uparrow + BaCl_2$ (суммарная реакция Ba + раствор соли) д) $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$	Так реагируют с водными растворами солей очень активные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) а) и б) — это стадии одной реакции

Восстановительная способность простых веществ понижается →
 Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, (H₂), Cu, Ag, Hg, Au

Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, (2H⁺), Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Au²⁺ →
Окислительная способность гидратированных ионов усиливается

По сходным химическим свойствам все металлы подразделяются на щелочные, щелочноземельные, переходные, платиновые и благородные.

К щелочным металлам относятся металлы группы I A периодической системы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций.

Щелочноземельные металлы — это металлы группы II A периодической системы, кроме бериллия.

Переходные металлы (переходные элементы) — это группа химических элементов, в атомах которых происходит заполнение d- и f-подуровней. Всего таких элементов 58. В это число входят лантаноиды и актиноиды.

Платиновыми металлами называют шесть металлов VIII B — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина.

К благородным металлам относят химически стойкие металлы — золото, серебро, включая и металлы платиновой группы.

10.2. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Коррозия металлов — это процесс их химического разрушения под действием окружающей среды (табл. 39). Коррозия уничтожает $\frac{1}{3}$ массы металлов, получаемых ежегодно в мире. Методы защиты от коррозии рассмотрены в табл. 40.

Очень опасен такой вид коррозии, как *межкристаллитная коррозия*, связанная с усиленной коррозией границ зерен в сплавах. Этот вид коррозии металла наблюдается обычно в сварных швах.

Различают также *щелевую и контактную коррозию*, возникновение которых связано с конструктивными особенностями металлических изделий.

Коррозия металлов ускоряется под воздействием таких эксплуатационных факторов, как трение, радиация, высокая скорость потока среды. В зависимости от характера среды различают такие виды коррозии металлов в химически активных средах, как *газовая коррозия*, (окисление металла газообразными окислителями: кислородом воздуха, CO и др.), *атмосферная коррозия* (коррозия металлов в атмосферных условиях), *почвенная коррозия* (коррозия металлов в почве), *биокоррозия* (разрушение металлов продуктами жизнедеятельности некоторых микроорганизмов), *морская коррозия* (коррозия металлов в морской воде), *коррозия в топливе* (коррозия металлов, находящихся в зоне горения топлива) и др.

Виды коррозии	Описание коррозионного процесса
Химическая (разрушение металла при взаимодействии его с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток)	<p>Процесс идет с разрушающим металл веществом (кислородом воздуха, водой, H_2S, SO_2 и др.). Например,</p> $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4^*$ <p>(при нагревании на воздухе),</p> $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3$ <p>(во влажном воздухе),</p> $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\uparrow,$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\uparrow$ <p>(с водяным паром при 700–900°C)</p>
Электрохимическая (разрушение металла в среде электролита). При контакте двух металлов различной активности с электролитом образуется гальваническая пара. Электроны переходят от более активного металла к менее активному, и более активный металл разрушается	<p>Рассмотрим электрохимическую коррозию железа, находящегося в контакте с медью.</p> <p>Известно, что в природной воде присутствуют ионы H^+, OH^-, HCO_3^-, Cl^- и др. Электроны от более активного металла, железа, переходят в менее активный — медь, т. е. медь становится катодом, а железо — анодом</p> <p>На поверхности железа (анод) образуются катионы низкой степени окисления (+1): $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{FeOH})^+$, затем</p> $(\text{FeOH})^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2,$ $(\text{FeOH})^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>Под действием H_2O и O_2 идет реакция</p> $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3.$ <p>На поверхности меди (катод) происходит восстановление ионов водорода:</p> $\text{H}^+ + \bar{e}^- \rightarrow \text{H}^0.$ <p>Если к катоду подходит кислород, то образуется вода: $4\text{H}^0 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}.$</p> <p>Таким образом, железо как более активный металл разрушается, так как образуется слой рыжей ржавчины, не защищающей железо от дальнейшей коррозии</p>

* Реакция прокаливания железа на воздухе.

коррозии металлов

Схема коррозионного процесса

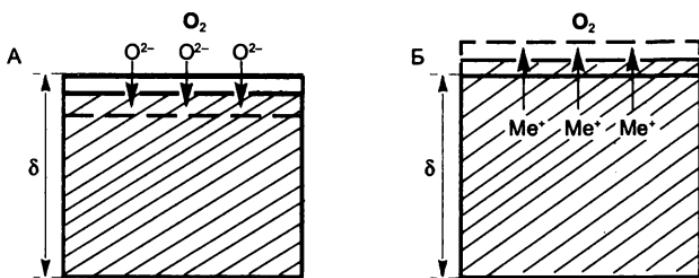


Схема роста оксидного слоя на поверхности металла.

А — преимущественная диффузия O^{2-} ;
Б — преимущественная диффузия Me^+

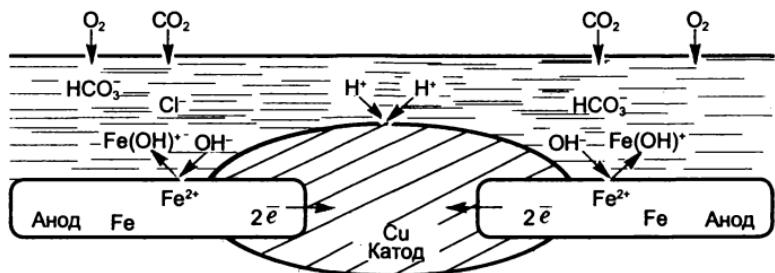


Схема электрохимической коррозии

Метод	Схема реализации
Катодная защита	 <p style="text-align: center;"><i>Схема катодной защиты от коррозии</i></p>
Металлургический	<p>Введение в состав стали в процессе ее плавки легирующих элементов: Cr, Ni, Al, Mn, Si, V, W</p>
Нанесение металлических, оксидных и органических покрытий	<p>Анодное покрытие (цинкование). Катодное покрытие (лужение — покрытие оловом), хромирование и др. Оксидирование (погружение железа в щелочь с окислителем). Анодирование в гальванических ваннах. Покраска и лакировка</p>

Один из основных видов защиты химической аппаратуры от воздействия кислот и щелочей — нанесение резиновых покрытий (гуммирование). Такое покрытие в благоприятных условиях сохраняет свои защитные свойства до семи лет.

Из неорганических поверхностных покрытий на железе и его сплавах применяют фосфатные пленки.

Для получения пластмассовых покрытий используют винилпласт (толщиной 0,5–1 мм), пластикат (1–3 мм),

от коррозии

Описание принципа действия	Области применения
На некотором расстоянии от трубопровода в землю зарывается идущий параллельно ему магниевый анод, который образует с трубопроводом гальваническую пару	Защита подземных стальных трубопроводов и металлических емкостей. Так реализована защита стального трубопровода (диаметр 50 см), проложенного по дну океана и служащего для сбрасывания сточных вод г. Лос-Анджелеса (США) в океан
В расплавленную шихту, находящуюся в плавильном агрегате, дозированно вводят по специально разработанной технологии легирующие элементы	В машиностроении для создания коррозионностойких сталей и сплавов
Погружение железных деталей в расплав. Оцинкование и хромирование железных и стальных изделий. Нанесение покрытий путем электролиза Нанесение красок и лаков на поверхность металла с помощью пульверизатора	В общем, энергетическом и химическом машиностроении, а также в автомобилестроении, авиа- и кораблестроении

пластифицированный поливинилхлорид (2–3 мм). Эмалирование производят наплавлением на металлический материал (в основном сталь и чугун) прозрачных, бесцветных или окрашенных стекол одним или несколькими слоями (эмали).

Состав эмали для железа и стали (в процентах по массе): 50–60 SiO₂; 2–8 Al₂O₃; 4–10 CaO; 12–30 Na₂O; 0–30 Ba₂O₃; 7–9 F; 0,2–0,3 CoO (или NiO).

10.3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Металлургия — это наука о промышленных способах получения металлов из руд. Базируется на реакциях окисления-восстановления. С помощью металлургии получают около 80 металлов и множество сплавов. Различают пиро-, гидро-, электрометаллургию, а также металло- и водородотермию (табл. 41).

Различают порошковую, цветную и черную металлургию. Порошковая металлургия — это отрасль металлургии, связанная с производством порошков и получением из них изделий с заданными свойствами.

Таблица 41

Наименование способа	Сущность способа	Примеры	Примечание
<i>Пирометаллургия</i>	Получение металлов с помощью реакций восстановления, протекающих при высоких температурах	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cu} + \text{CO}$, $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cu} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$, $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Zn} + \text{CO}$	Восстановление углем: получают металлы Cu, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb и др.
<i>(была открыта Н. Н. Бекетовым в 1859 г.). магнитермия</i>	Восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными. Процесс называется <i>алюминотермией</i> , если восстановителем является алюминий, и <i>магнитермией</i> , если восстановителем является магний	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 3\text{Mn} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$	Получают металлы Mn, Cr, Ti, W и др.

Цветная металлургия охватывает производство цветных металлов и их сплавов, начиная от добычи и переработки рудного сырья и заканчивая получением готовой продукции.

Черной металлургией называют отрасль металлургии, которая охватывает производство черных металлов, начиная от добычи и переработки рудного сырья и заканчивая получением чугуна, стали (см. раздел 15.2), ферросплавов, проката и некоторых изделий дальнейшего передела.

Существует также вакуумная металлургия, предусматривающая плавку и обработку металлов и сплавов в разреженной атмосфере.

Продолжение табл. 41

<i>Водородная</i>	Восстановление металлов из их оксидов водородом	$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	Получают металлы высокой чистоты
<i>Гидрометаллургия</i>	Извлечение соединений металлов из руд с помощью различных реагентов в виде соединений, растворимых в воде, с последующей обработкой этих растворов для выделения металлов в свободном виде	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$	Получают металлы Cu, Au, Ag, Zn, Cd, Mo, V
<i>Электрометаллургия</i>	Восстановление активных металлов из расплавленных хлоридов, оксидов или гидроксидов с помощью электрического тока (электролиз)	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (расплав) Катод (-) $\text{Na}^+ \leftarrow \rightarrow \text{Cl}^- (+)$ Анод $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$ (восстановление) (окисление)	Получают металлы K, Na, Ca, Al и др.

10.4. СПЛАВЫ

Сплавы — это системы, состоящие из двух и более металлов или металлов и неметаллов (табл. 42). Большой вклад в науку о сплавах внес И. С. Курнаков (1860–1941).

Среди сплавов на основе железа различают главным образом коррозионностойкие и магнитные. Коррозион-

Характеристика

Название сплавов	Состав	Способы получения
Стали	Fe + C(до 1,7%) + + легирующие добавки (Cr, Ni, Mo, W, Al, Mn) + металлургические примеси (Si, S, P)	Переработка чугуна мар滕овским и электротермическим способами, основанными на выжигании (окислении) углерода. Мартеновским способом получают 15% стали, электротермическим — стали, содержащие W, Mo и др.
Чугун	Fe + C(>2%) + Si, Mn, P, S	Выплавка в доменных печах (93% Fe + 4,5% C + + 0,5–2% Si, 1–3% Mn, 0,02–2% P и до 0,08% S)
Бронза оловянная, свинцовая, кремниевая	Cu + Sn Cu + Al Cu + Pb Cu + Si	Сплавлением в специальных печах
Латунь	Cu + Zn	Сплавлением в специальных печах
Дюралюмин	Al(95%) + Mg + + Cu + Mn	То же
Нихром	Ni + Cr + Fe + Mn	То же
Силумин	86–88% Al + + 12–14% Si	То же
Манганин	Cu + Mn(11–14%) + + Ni(2–4%)	То же
Монель-металл	Ni + Cu(23–27%) + + Fe(2–3%) + Mn(1–2%)	То же

ностойкие — это устойчивые к коррозии сплавы железа с содержанием в них не менее 12% хрома. Магнитные — сплавы на основе железа, кобальта и никеля, обладающие высокой остаточной намагниченностью и используемые для изготовления магнитов.

сплавов

Таблица 42

<i>Характерные свойства</i>	<i>Области применения</i>
Обладают большей твердостью по сравнению с чистым железом и имеют в своем составе до 10 различных элементов.	Основной материал, применяемый в машиностроении, строительстве и во многих отраслях техники и науки
Стали, легированные хромом, никелем, вольфрамом и другими элементами, обладают стойкостью против коррозии	
Очень тверд и хрупок по сравнению с чистым железом	Массивные детали различных машин и сырье для получения стали
Обладает высокой стойкостью к атмосферной коррозии	Части машин и художественные отливки
Обладает высокой пластичностью и стойкостью к атмосферной коррозии	Приборы, детали машин, предметы домашнего обихода, находит применение в моторостроении
По прочности равен стали, но в 3 раза легче ее	Детали в самолетостроении
Обладает высокой жаростойкостью и большим электросопротивлением	Электрические нагревательные приборы
Обладает хорошими литейными свойствами	Детали машин
Обладает низким коэффициентом электрического сопротивления при 15–35°C	Эталонные сопротивления в приборах высокого класса точности
Отличается высокой устойчивостью в атмосферных условиях, в кислотах, не обладающих окислительными свойствами, крепких растворах щелочей; высокопрочен (~700 МПа) и пластичен	Конструкционный материал в судостроении, химической промышленности, медицине

11. МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ IA

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

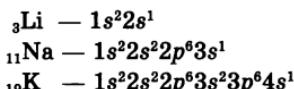
Основные сведения

Символ элемента	<i>Li</i>	<i>Na</i>
Латинское название	Lithium	Natrium
Русское название	Литий	Натрий
Год открытия	1817	1807
Авторы открытия	И. Арфведсон	Г. Дэви
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,5
Основные природные соединения	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 4SiO_2 (сподумен); $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{OH}$ (амбилигунит)	NaCl (поваренная, каменная соль); $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит, глауберова соль); $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит)

Атомные

Элемент	<i>Li</i>	<i>Na</i>
Атомный (порядковый) номер	3	11
Относительная атомная масса	6,941	22,990
Строение внешних электронных оболочек атомов		
Электронная формула валентного уровня	$\dots 2s^1$	$\dots 3s^1$
Сродство к электрону, эВ	0,591	0,540
Электроотрицательность	0,97	1,01
Степень окисления	+1	+1

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии



(s-ЭЛЕМЕНТЫ)

ЭЛЕМЕНТОВ

об элементах

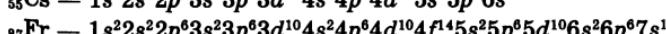
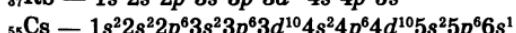
Таблица 43

<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Fr</i>
Kalium	Rubidium	Caesium	Francium
Калий	Рубидий	Цезий	Франций
1807	1861	1860	1939
Г. Дэви	Р. Бунзен, Р. Кирхгоф	Р. Бунзен, Р. Кирхгоф	М. Перей
~2,6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—
KCl (сильвин); $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит); $K[AlSi_3O_8]$ (ка- лиевый полевой шпат, ортоклаз); $KCl \cdot MgCl_2 \cdot$ $6H_2O$ (карнал- лит) — содержит- ся в растениях	В качестве изоморфной примеси в минералах калия — сильвините и карнал- лите	$4Cs_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot$ $18SiO_2 \cdot 2H_2O$ (полуцит); спутник минералов калия типа (KCs) $[BF_4]$ (авогадрит)	Продукт α-распада актиния: $\begin{array}{l} ^{227}_{89}Ac \rightarrow \\ \rightarrow ^{223}_{87}Fr + ^4_2He \end{array}$

характеристики

Таблица 44

<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Fr</i>
19	37	55	87
39,098	85,468	132,905	223,020
<i>ns</i>	<i>np</i>		
\uparrow	\square	\square	, где <i>n</i> (номер периода) = 2,3,4,5,6,7
... 4s ¹	... 5s ¹	... 6s ¹	... 7s ¹
0,47	0,42	0,39	—
0,91	0,89	0,86	0,86
+1	+1	+1	+1



11.2. КАЛИЙ, НАТРИЙ –

Основные свойства,

<i>Физические свойства</i>	<i>Химические свойства</i>
<p>Калий и натрий — мягкие серебристые металлы (режутся ножом);</p> <p>$\rho_{(K)} = 860 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{пл}(K) = 63,7^\circ\text{C}$; $\rho_{(Na)} = 970 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{пл}(Na) = 97,8^\circ\text{C}$.</p> <p>Обладают высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью; окрашивают пламя в характерные цвета: K — в бледно-фиолетовый цвет, Na — в желтый цвет.</p>	<p>Калий и натрий — сильные восстановители. На воздухе очень активно реагируют с кислородом и парами воды, поэтому их хранят в запаянных сосудах или в керосине. Взаимодействие с простыми веществами (неметаллами):</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{NaCl}$,</p> <p style="text-align: center;">$2\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KBr}$,</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaH}$, гидрид натрия</p> <p style="text-align: center;">$6\text{Na} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{N}$, натрид натрия</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + 2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2$, дисульфид натрия</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$, сульфид натрия</p> <p style="text-align: center;">$2\text{K} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{KH}$,</p> <p style="text-align: center;">$2\text{K} + 5\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_5$, пентасульфид калия</p> <p style="text-align: center;">$2\text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$,</p> <p style="text-align: center;">$\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$,</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$.</p> <p>Взаимодействие со сложными веществами:</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$,</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$, пероксид натрия</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Na} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow$</p>

ПРОСТИЕ ВЕЩЕСТВА

Таблица 45

получение, применение

Способы получения	Области применения
<p>В промышленности К и Na получают электролизом расплавов их хлоридов и гидроксидов. При получении Na к расплаву NaCl добавляют соль NaF или CaF₂ для снижения температуры расплава:</p> <p>на катоде: $2\text{Na}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Na}^0$,</p> <p>на аноде: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$, $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na}^+ + \text{Cl}_2$</p> <p>При использовании раствора NaOH электролиз идет по схеме:</p> <p>на катоде: $4\text{Na}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{Na}^0$,</p> <p>на аноде: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$.</p> <p>Аналогичным образом идет электролиз расплава KCl и раствора KOH</p>	<p>Расплавы К и Na используются в качестве теплоносителя в атомных реакторах и в авиационных двигателях. Пары Na используют в уличных люминесцентных светильниках. Металлический К и Na применяют для получения пероксида натрия (Na₂O₂) и супероксида калия (KO₂), которые используются в подводных лодках и космических кораблях для регенерации кислорода:</p> <p>$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \uparrow$,</p> <p>$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 \uparrow$</p> <p>Na служит катализатором в производстве каучука.</p> <p>В составе ряда соединений широко используются в качестве удобрений.</p> <p>Например, KCl, минералы K₂SO₄ · 2MgSO₄ (ленгбейнит); KCl · MgSO₄ · 3H₂O (каинит), содержащий 28–30% K₂O и 8–10% MgO, не более 8% влаги.</p>

11.3. СОЕДИНЕНИЯ

Основные свойства,

Соединения	Физические свойства	Химические свойства
K ₂ O — оксид калия, Na ₂ O — оксид натрия	Твердые вещества	Проявляют свойства основных оксидов: $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$ $K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O$ $K_2O + Cl_2O_7 \rightarrow 2KClO_4$
Na ₂ O ₂ — пероксид натрия	Твердое кристаллическое вещество	$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$ $2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$
KOH — гидроксид калия, NaOH — гидроксид натрия (каустическая сода)	Белые кристаллические вещества (в виде гранул), легко растворяются в воде с выделением теплоты	KOH и NaOH называют едкими щелочами, так как они разъедают бумагу, кожу, ткани. В водных растворах KOH и NaOH проявляют все характерные свойства оснований (щелочей): $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ $2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ $2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$ $6KOH + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3K_2SO_4 + 2Fe(OH)_3 \downarrow$ $2KOH + ZnO \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2O$ $NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$

КАЛИЙ И НАТРИЙ

получение, применение

Таблица 46

Способы получения	Области применения
<p>Взаимодействие супероксида калия с калием:</p> $KO_2 + 3K \xrightarrow{t^\circ} 2K_2O.$ <p>Взаимодействие пероксида натрия с натрием:</p> $Na_2O_2 + 2Na \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2O.$	$K_2O + 2H_2O \rightarrow 2KOH$ $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$
$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ <p>(сгорание натрия в кислороде)</p>	<p>В смеси с KO₂ для регенерации воздуха в подводных лодках и космических кораблях, отбеливание разных материалов</p>
<p>В промышленности KOH и NaOH получают электролизом растворов KCl и NaCl: $2NaCl \rightleftharpoons 2Na^+ + 2Cl^-$.</p> <p>На катоде: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$</p> <p>на аноде: $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2 \uparrow$</p> $2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2OH^- + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$ $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$ <p>Можно получить KOH и NaOH известковым методом:</p> $Na_2CO_3 + CaO + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$	<p>KOH используется, главным образом, для получения жидкого мыла и стекла. NaOH применяется для производства бумаги, искусственных тканей, мыла, для очистки нефтепроводов, в производстве искусственного волокна, в щелочных аккумуляторах.</p> <p>KOH — хороший адсорбент H₂S и CO₂, а также осушающий агент.</p>

Соединения	Физические свойства	Химические свойства
NaCl — хлорид натрия		Соли калия и натрия проявляют характерные свойства средних солей:
NaNO ₃ — нитрат натрия (чилийская селитра)		$2\text{NaCl(тв)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$
Na ₂ CO ₃ — карбонат натрия (сода)	Соли калия и натрия — кристаллические ионные вещества. Почти все они растворимы в воде	$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$
NaHCO ₃ — гидрокарбонат натрия (питьевая сода)		$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
Na ₂ SO ₄ — сульфат натрия,		$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O — глауберова соль		$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (среда щелочная, pH > 7)
KCl — хлорид калия		$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaOH},$
KNO ₃ — нитрат калия (калийная селитра)		$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$
K ₂ SO ₄ — сульфат калия		
K ₂ CO ₃ — карбонат калия (поташ)		

11.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ K⁺ И Na⁺

Калий важен для всех живых организмов. Он необходим для нормальной работы мышечных клеток и нервной системы животных и человека, в растениях способствует процессу фотосинтеза и стимулирует процесс прорастания семян. В организме человека при массе тела 80 кг содержится около 160 г калия (в крови, мышечной и костной тканях).

Способы получения	Области применения
<p>Большинство солей калия и натрия добывается из природных минералов, важнейшими из которых являются:</p> <p>каменная соль (NaCl), глауберова соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), криолит ($\text{Na}_3\text{AlF}_6$), сильвинит ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Соли натрия содержатся также в морской и некоторых озерных водах</p>	<p>NaCl — сырье для получения Na, NaOH, Cl_2, HCl; в пищевой промышленности — консервирование продуктов и приправа к пище; в медицине для приготовления физиологического раствора (~1%-й раствор NaCl в H_2O).</p> <p>Na_2CO_3 — для производства бумаги, мыла, стекла.</p> <p>NaHCO_3 (питьевая сода) — в медицине, кулинарии, в производстве минеральных вод, в огнетушителях.</p> <p>K_2CO_3 — для получения жидкого мыла и стекла.</p> <p>NaNO_3, KNO_3, KCl, K_2SO_4 — важнейшие калийные удобрения</p>

Натрий также очень важен для большинства форм жизни, в том числе и для жизни человека. Ионы натрия обеспечивают поддержание водного режима организма. Раствор NaCl (0,85–0,9% -й), называемый физиологическим раствором, применяется для внутривенных вливаний при больших кровопотерях. Содержание натрия в организме человека при массе 70 кг составляет 100 г (в крови, мышечной и костной тканях).

12. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IIIA

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

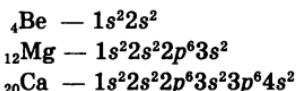
Основные сведения

<i>Символ элемента</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>
<i>Латинское название</i>	Beryllium	Magnesium
<i>Русское название</i>	Бериллий	Магний
<i>Год открытия</i>	1798	1808
<i>Авторы открытия</i>	Л. Воклен	Г. Дэви
<i>Содержание в земной коре, массовая доля, %</i>	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1
<i>Основные природные соединения</i>	$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (берилл), $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ (фенакит)	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (оливин), MgCO_3 (магнезит), $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (доломит), $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит)

Атомные

<i>Элемент</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>
<i>Атомный (порядковый) номер</i>	4	12
<i>Относительная атомная масса</i>	9,012	24,305
<i>Строение внешних электронных оболочек атомов</i>		
<i>Электронная формула валентного уровня</i>	$\dots 2s^2 2p^0$	$\dots 3s^2 3p^0$
<i>Металлический радиус атома, нм</i>	0,112	0,160
<i>Радиус иона $\text{M}e^{2+}$, нм</i>	0,045	0,072
<i>Первый потенциал ионизации, эВ</i>	9,32	7,65
<i>Сродство к электрону, эВ</i>	0,38	-0,22
<i>Электроотрицательность</i>	1,47	1,23
<i>Степень окисления</i>	+2	+2

**Электронные
конфигурации
атомов в основном состоянии**



(s-ЭЛЕМЕНТЫ)

ЭЛЕМЕНТОВ

об элементах

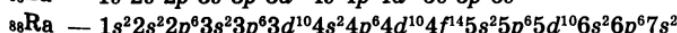
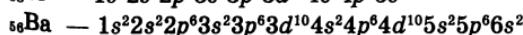
Таблица 47

<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
Calcium	Strontium	Barium	Radium
Кальций	Стронций	Барий	Радий
1808	1790	1774	1898
Г. Дэви	А. Крофорд	К. Шееле	М. Склюдовская, Ж. Бемон
3,6	4·10 ⁻²	5·10 ⁻²	1·10 ⁻¹⁰
CaCO ₃ (кальцит), CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (анортит), CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс), MgCO ₃ ·CaCO ₃ (доломит), CaF ₂ — флюорит, Ca ₃ (PO ₄) ₂ — фосфорит, Ca ₅ (PO ₄) ₃ X (X = F, Cl, OH) — апатит	SrCO ₃ (стронцианит) SrSO ₄ (целестин)	BaCO ₃ (витерит), BaSO ₄ (барит, тяжелый шпат)	В составе урановых руд

характеристики

Таблица 48

<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
20	38	56	88
40,078	87,620	137,327	226,025
<i>ns</i> <i>np</i> $\uparrow\downarrow$, где <i>n</i> (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6, 7			
... 4s ² 4p ⁰	... 5s ² 5p ⁰	... 6s ² 6p ⁰	... 7s ² 7p ⁰
0,197	0,215	0,222	0,235
0,100	0,118	0,135	0,144
6,11	5,69	5,21	5,28
-1,93	-1,51	-0,48	—
1,04	0,99	0,97	0,97
+2	+2	+2	+2



12.2. КАЛЬЦИЙ – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 49

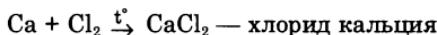
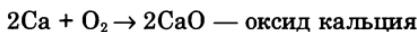
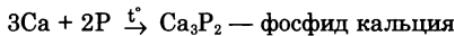
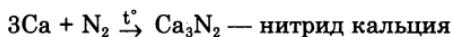
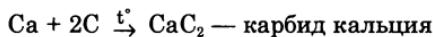
Основные свойства, получение

Физические свойства

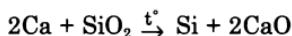
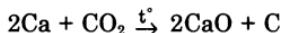
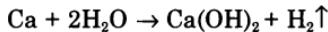
Серебристо-белый металл, $\rho = 1550 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{пл}} = 839^\circ\text{C}$, удельное электросопротивление 0,038 мкОм·м. Соединения Ca окрашивают пламя в оранжево-красный цвет

Химические свойства

Взаимодействие с простыми веществами (неметаллами):



Взаимодействие со сложными веществами:



Способы получения

Электролиз расплава CaCl_2 с добавлением CaF_2 для снижения температуры плавления CaCl_2 .

Метод электротермии:



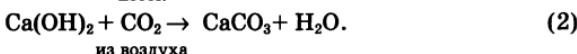
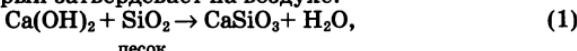
12.3. СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Таблица 50

Химические свойства, получение

Соединения	Химические свойства	Способы получения
CaO — оксид кальция	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{CaO} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$ $\text{CaO} + 3\text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaC}_2 + \text{CO}$	Прокаливанием известняка: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Ca(OH) ₂ — гидроксид кальция	Обладает свойствами щелочей: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{KOH}$	Взаимодействием CaO с водой: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2^*$
Ca ₃ N ₂ — нитрид кальция	$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$ аммиак	Взаимодействием простых веществ: $3\text{Ca} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Ca}_3\text{N}_2$
Ca ₃ P ₂ — фосфид кальция	$\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$ фосфин	Взаимодействием простых веществ: $3\text{Ca} + 2\text{P} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Ca}_3\text{P}_2$

* Ca(OH)₂ в промышленности называют гашеной известью. Гашеная известь широко применяется в строительстве для приготовления известкового раствора (смешиванием Ca(OH)₂ с песком и водой), который затвердевает на воздухе:

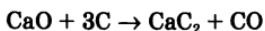


Реакции (1) и (2) используются при кирпичной кладке и штукатурных работах.

Продолжение табл. 50

Соединения	Химические свойства	Способы получения
CaC ₂ — карбид кальция	CaC ₂ + 2H ₂ O → Ca(OH) ₂ + C ₂ H ₂ ↑ ацетилен	Взаимодействием простых веществ: ** Ca + 2C $\xrightarrow{t^*}$ CaC ₂
CaH ₂ — гидрид кальция	CaH ₂ + 2H ₂ O → Ca(OH) ₂ + 2H ₂ ↑	Взаимодействием простых веществ: Ca + H ₂ → CaH ₂
CaCl ₂ — хлорид кальция, Ca(NO ₃) ₂ — нитрат кальция, CaSO ₄ — сульфат кальция, CaCO ₃ — карбонат кальция, Ca ₃ (PO ₄) ₂ — фосфат кальция, CaSiO ₃ — силикат кальция	CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ — растворимые соли; CaSO ₄ — малорастворимая соль, а CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ и CaSiO ₃ — нерастворимые соли. Проявляют химические свойства солей. CaCO ₃ $\xrightarrow{t^*}$ CaO + CO ₂ ↑	Взаимодействием CaO или Ca(OH) ₂ с соответствующими кислотами: CaO + 2HCl → → CaCl ₂ + H ₂ O, Ca(OH) ₂ + 2HNO ₃ → → Ca(NO ₃) ₂ + 2H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O — гипс	t^* 2[CaSO ₄ · 2H ₂ O] $\xrightarrow{t^*}$ 2CaSO ₄ · H ₂ O + 3H ₂ O↑	Сплавление CaCl ₂ с K ₂ SO ₄
2CaSO ₄ · H ₂ O — алебастр	—	Нагреванием гипса до 150–180°C

** В промышленности CaC₂ получают взаимодействием негашеной (ожженой) извести (CaO) с антрацитом или коксом в электрических печах при температуре около 1900°C по реакции:



Применяется CaC₂ для получения ацетилена. Гипс (CaSO₄ · 2H₂O) и алебастр (2CaSO₄ · H₂O) широко применяются в строительстве.

12.4. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Жесткая вода образует накипь на котлах, которая приводит к коррозии стенок котлов и повышает расход топлива. Жесткая вода непригодна для стирки (мыло плохо пенится), в ней плохо развариваются мясо, овощи, а очень жесткая вода непригодна для питья.

Общая жесткость воды представляет собой сумму временной и постоянной жесткости.

Таблица 51

Способы устранения жесткости воды

Вид жесткости	Соли, обуславливающие жесткость воды	Способы устранения жесткости (умягчение) воды
Карбонатная (временная)	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Нагреванием до 70–80°C (кипячением): $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O};$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
Некарбонатная (постоянная)	CaSO_4 MgSO_4 CaCl_2 MgCl_2	1. Химическими методами: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2. Использование ионообменных смол (карионитов, анионитов) (катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на катионы Na^+ , содержащиеся в применяемом катионите)

12.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КАЛЬЦИЯ

Кальций выполняет различные биологические функции и важен для всех форм жизни. Ионы кальция содержатся в некоторых белках, влияют на работу ферментных систем, на процессы свертывания крови и регулирования нормального ритма сокращения сердца.

Кальций входит в состав опорных частей человеческого организма. Соединения кальция образуют основу твердой части зубной ткани и яичной скорлупы. Дефицит кальция в организме человека вызывает замедление роста скелета и хрупкость костей. В организме человека массой 70 кг содержится ~1 кг кальция (в крови, костной и мышечной тканях).

13. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IIIA (р-ЭЛЕМЕНТЫ)

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

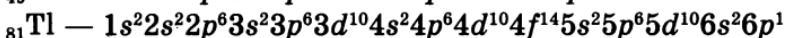
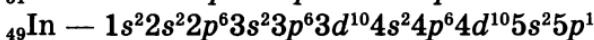
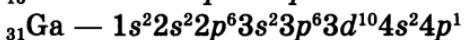
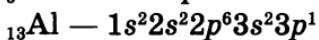
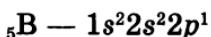
Таблица 52

Основные сведения об элементах

Символ элемента	B	Al	Ga	In	Tl
Латинское название	Borum	Alumin-ium	Gallium	Indium	Thallium
Русское название	Бор	Алюминий	Галлий	Индий	Таллий
Год открытия	1808	1825	1875	1863	1861
Авторы открытия	Ж. Л. Гей-Люссак, Л. Ж. Тенар	Х. К. Эрстед	П. Э. Лекок де Буабодран	Ф. Райх, Т. Рихтер	У. Крукс
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$5 \cdot 10^{-3}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Основные природные соединения	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кернит), H_3BO_3 (сассолин)	Алюмосиликаты*: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бокситы), Al_2O_3 (корунд), Na_3AlF_6 (криолит)	CuGaS_2 (галлит), изоморфная примесь в минералах алюминия, цинка	In_2S_4 (индит), CuInS_2 (рокезит), примесь в минералах цинка	TlAsS_2 (лорандит), $(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$ (круксит)

* Алюмосиликаты: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — белая глина, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — полевой шпат, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — слюда.

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



Атомные характеристики

Элемент	<i>B</i>	<i>Al</i>	<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>Tl</i>
<i>Атомный (порядковый) номер</i>	5	13	31	49	81
<i>Относительная атомная масса</i>	10,81	26,98	69,72	114,82	204,38
<i>Строение внешних электронных оболочек атомов</i>	$\begin{array}{cc} ns & np \\ \boxed{\downarrow \uparrow} & \boxed{\quad \quad} \end{array}, \quad n(\text{номер периода}) = 2, 3, 4, 5, 6$				
<i>Электронная формула валентного уровня</i>	$\dots 2s^2 2p^1$	$\dots 3s^2 3p^1$	$\dots 4s^2 4p^1$	$\dots 5s^2 5p^1$	$\dots 6s^2 6p^1$
<i>Ковалентный радиус атома, нм</i>	0,081	0,118	0,126	0,114	0,148
<i>Металлический радиус атома, нм</i>	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
<i>Радиус иона, нм \mathcal{E}^{+}</i>	0,027	0,0535	0,062	0,080	0,089
\mathcal{E}^{+}	—	—	—	0,130	0,144
<i>Первый потенциал ионизации, эВ</i>	8,2981	5,9858	5,998	5,7864	6,1080
<i>Сродство к электрону, эВ</i>	0,30	0,20	0,39	0,20	0,32
<i>Электроотрицательность</i>	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
<i>Степени окисления</i>	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3

Все элементы IIIA-группы, за исключением, бора являются типичными металлами. Бор проявляет неметаллические свойства; гидроксид бора H_3BO_3 является кислотой. Гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — типичные амфотерные соединения, у $\text{In}(\text{OH})_3$ преобладают основные свойства, кислотные свойства $\text{Tl}(\text{OH})_3$ выражены очень слабо. Из металлов III A-группы наибольшее значение имеет алюминий, основные свойства и способы получения которого приведены в табл. 54, а его соединений — в табл. 55.

13.2. АЛЮМИНИЙ – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 54

Основные свойства, получение

<i>Физические свойства</i>
Серебристо-белый пластичный легкий металл, $\rho = 2700 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$.
Удельное электросопротивление $0,029 \text{ мк}\Omega\cdot\text{м}$
<i>Химические свойства</i>
<p>Взаимодействие с простыми веществами (неметаллами):</p> $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{AlCl}_3$, $2\text{Al} + 3\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$, $2\text{Al} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{AlN}$, $4\text{Al} + 3\text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Al}_4\text{C}_3$ <p>Взаимодействие со сложными веществами:</p> $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ (реакция идет, если снять пленку Al_2O_3), $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$, $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$, $2\text{Al} + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k}) \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, $8\text{Al} + 30\text{HNO}_3(\text{p}) \xrightarrow{\text{t}^\circ} 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\text{O} + 15\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$, $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + Q$ (реакция Бекетова)
<i>Способ получения</i>
<p>Электролиз раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2</p> <p>(параметры процесса: $T = 950\text{--}980^\circ\text{C}$, $I = 80\,000 \text{ A}$, $U = 5\text{--}8 \text{ В}$):</p> $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^0 \quad \text{реакция на катоде}$ $2\text{O}^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 \quad \text{реакция на аноде}$ <p>(процесс восстановления) (процесс окисления)</p> <p>$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (окисление анода).</p> <p>Схема установки для получения алюминия показана на рис. 39</p>

13.3. СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Таблица 55

Основные свойства, получение

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
Al₂O₃ — оксид алюминия (в природе корунд, рубин)		
ρ = 3960 кг/м ³ , T _{пл} = 2050°C Очень твердое вещество, нерастворимое в H ₂ O	Обладает амфотерными свойствами: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\text{(твердый)}]{t^\circ \text{ сплавление}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Al(OH)₃ — гидроксид алюминия		
Твердое вещество белого цвета, нерастворимое в H ₂ O	Обладает амфотерными свойствами: $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$
Соли алюминия: AlΓ ₃ (Г = Cl, Br, I, F), Al ₂ (SO ₄) ₃ — сульфат алюминия, KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O — алюмокалиевые квасцы, NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O — алюмонатриевые квасцы, Al(CH ₃ COO) ₃ — ацетат алюминия, Al(NO ₃) ₃ — нитрат алюминия, AlPO ₄ — фосфат алюминия, Al ₂ (SiO ₃) ₃ — силикат алюминия, Al ₂ S ₃ — сульфид алюминия		
Все соли алюминия, кроме AlPO ₄ и Al ₂ (SiO ₃) ₃ , хорошо растворимы в воде и проявляют все свойства солей. Характерным свойством солей алюминия является необратимый их гидролиз. По этой причине нельзя получить соли слабых летучих кислот (Al ₂ (CO ₃) ₃ , Al ₂ S ₃) в растворе:		
$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\overset{\swarrow}{\text{CO}}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$		

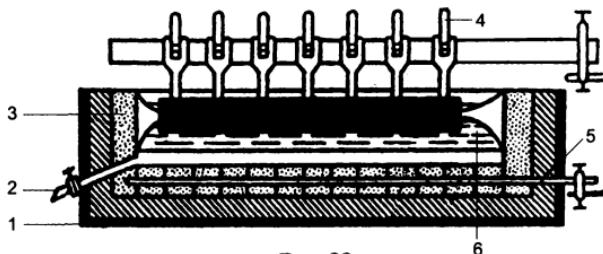


Рис. 39

Схема электролитического получения алюминия

- 1 — стальная ванна;
- 2 — канал для стока расплавленного алюминия;
- 3 — термическая изоляция из огнеупорного материала;
- 4 — угольный анод;
- 5 — катод из угольных брусков и расплавленного алюминия;
- 6 — оксид алюминия в расплавленном криолите

Таблица 56

Применение алюминия, его сплавов и соединений

Вещество	Области применения
Алюминий как простое вещество	Электротехника (проводы), металлургия (алюминиевая термия), машиностроение, в быту (посуда)
Сплавы алюминия	Судостроение, ракето- и авиастроение, автомобилье- и приборостроение, строительство зданий, военная техника
Оксид алюминия	Для получения алюминия и абразивных изделий, драгоценных камней (рубин, сапфир)
Гидроксид алюминия	Для очистки воды
Соли AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3	В качестве катализаторов при переработке нефти
AlF_3	Входит в состав криолита и используется для получения алюминия
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Для дубления кожи и в производстве хлопчатобумажных тканей
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	В производстве бумаги, для очистки воды

13.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ АЛЮМИНИЯ

Алюминий входит в состав межклеточных растворов и тканей живых организмов. Больше всего алюминия, в основном в связанном виде с белками, концентрируется в мозге, печени и легких. Из растений наиболее богаты алюминием перец, огурцы, абрикосы и черная смородина. Однако избыток алюминия в пище оказывает вредное влияние на организм.

14. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIB (d-ЭЛЕМЕНТЫ)

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

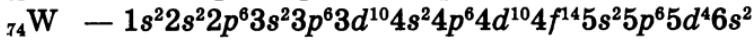
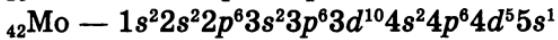
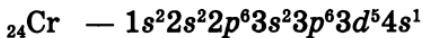
Таблица 57

Основные сведения об элементах

Символ элемента	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>
Латинское название	Chromium	Molybdaenum	Wolframium
Русское название	Хром	Молибден	Вольфрам
Год открытия	1797	1778	1781
Автор открытия	Л. Н. Воклен	К. Шееле	К. Шееле
Содержание в земной коре, массовая доля, %	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Основные природные соединения	FeCr_2O_4 (хромит), PbCrO_4 (кро-коит), $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CrO}_4$ (магнохромит), обнаружен на Солнце, в звездах и метеоритах	MoS_2 (молибденит), CaMoO_4 (повеллит), $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ (молибдит)	CaWO_4 (шеелит), $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (вольфрамит)

В соответствии с числом валентных электронов элементы группы VI B проявляют максимальную степень окисления +6 и образуют оксиды типа RO_3 , которым соответствуют кислоты H_2RO_4 . Сила этих кислот снижается от хрома к вольфраму.

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:

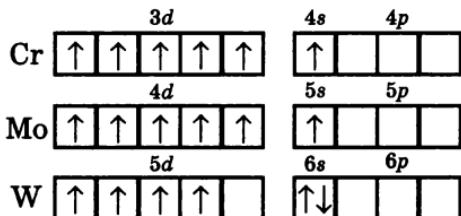


Побочную подгруппу VI группы периодической системы Д. И. Менделеева составляют *d*-элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. У хрома и молибдена за счет проскока электрона с подуровня *s* на подуровень *d* наблюдается отклонение от общей электронной формулы d^4s^2 , характерной для элементов данной подгруппы. Как можно видеть из строения внешних электронных оболочек атомов хрома, молибдена и вольфрама, они проявляют максимальную степень окисления +6 и образуют оксиды состава RO_3 , которым соответствуют кислоты состава H_2RO_4 ; сила кислот убывает от хрома к вольфраму. Большая часть солей этих кислот малорастворима в воде, за исключением солей аммония и щелочных металлов. Соли хромовых кислот $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде являются сильными окислителями (табл. 61).

Таблица 58
Атомные характеристики

Элемент	Cr	Mo	W
Атомный (порядковый) номер	24	42	74
Относительная атомная масса	51,996	95,940	183,850
Электронная формула валентного уровня	... $3d^54s^1$... $4d^55s^1$... $5d^46s^2$
Потенциал ионизации, эВ	6,65	7,10	7,98
Сродство к электрону, эВ	0,98	1,18	1,23
Электроотрицательность	1,56	1,30	1,40
Степени окисления	+2,+3,+6	+2,+3,+4, +5,+6	+2,+3,+4, +5,+6

Строение внешних электронных оболочек атомов:



Химическая активность металлов понижается в ряду от Cr к W.

14.2. ХРОМ – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 59

Основные свойства, получение, применение

<i>Физические свойства</i>
Металл серебристо-белого цвета, очень твердый и хрупкий; $\rho = 7190 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{пл}} = 1857^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2672^\circ\text{C}$.
Удельное электросопротивление 0,15 мкОм·м. Хорошо проводит ток и теплоту. Природный хром состоит из 4 изотопов с массовыми числами 52–54 и 56
<i>Химические свойства</i>
Химически мало активен при обычных условиях и почти не подвержен коррозии, поскольку его поверхность покрыта тонкой и прочной пленкой оксида хрома (III).
Взаимодействие с простыми веществами (неметаллами): $2\text{Cr} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{CrF}_3$ (при комнатной температуре), $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CrCl}_3$, $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, $2\text{Cr} + 3\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Cr}_2\text{S}_3$, $2\text{Cr} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CrN}$, $\text{Cr} + \text{Si} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CrSi}$.
Взаимодействие со сложными веществами: $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$. Холодные $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$ и HNO_3 пассивируют хром: $2\text{Cr} + 2\text{HNO}_3(\text{хол}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
Только при нагревании Cr реагирует с концентрированными серной $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$ и азотной $\text{HNO}_3(\text{к})$ кислотами: $2\text{Cr} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$.
$2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ (раскаленный хром реагирует с парами H_2O), $\text{Cr} + 2\text{HF} \rightarrow \text{CrF}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
<i>Способы получения</i>
В промышленности: а) метод алюминотермии: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$;
б) электролиз концентрированных растворов солей хрома или CrO_3 с выделением (осаждением) хрома на катоде;
в) особо чистый Cr получают иодидным способом (разложение CrI_2 или CrI_3 на нагретой хромовой нити);
г) для металлургии хром получают в виде сплава с железом, называемого феррохромом и используемого в производстве высококачественных специальных сталей
<i>Области применения</i>
1. В металлургии как важнейший компонент в производстве специальных сортов сталей для придания им высокой коррозионной стойкости, износостойчивости, твердости и жаропрочности.
2. Для получения гальванических защитных покрытий (хромирование металлов)

14.3. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Таблица 60

Основные свойства и получение оксидов и гидроксидов хрома

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
CrO — оксид хрома (II)		
Твердое вещество черного цвета	CrO — основной оксид: $4\text{CrO} + \text{O}_2 \xrightarrow{> 373\text{K}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CrO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	Окисление амальгамы хрома (раствора хрома в ртути) на воздухе: $2\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CrO}$
Cr(OH)₂ — гидроксид хрома (II)		
Твердое вещество (осадок) желтого цвета, нерастворимое в воде	$\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляет свойства основания и обладает восстановительными свойствами: $\text{Cr}(\text{OH})_2 \xrightarrow[\text{прокаливание}]{t^\circ} \text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$, окисление на воздухе: $2\text{Cr}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrCl}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow[p]{p} \text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{Cr}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow$
Cr₂O₃ — оксид хрома (III)		
Твердое порошкообразное вещество зеленого цвета, тугоплавкое	Cr_2O_3 — амфотерный оксид: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\text{сплавление}]{t^\circ} 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, хромит натрия $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \not\rightarrow$ реакции нет	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \xrightarrow[t^\circ]{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
Cr(OH)₃ — гидроксид хрома (III)		
Твердое вещество серо-зеленого цвета, нерастворимое в воде	<p>Cr(OH)₃ — амфотерный гидроксид, реагирует с кислотами и со щелочами:</p> $\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr(OH)}_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \text{Cr(OH)}_3 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Cr(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ <p>(в растворе)</p>	$\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Cr(OH)}_3 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
CrO₃ — оксид хрома (VI), хромовый ангидрид		
Твердое кристаллическое вещество темно-красного цвета, хорошо растворимое в воде	<p>CrO₃ — типичный кислотный оксид (ангидрид);</p> $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ $2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <p>(избыток CrO₃),</p> $\text{CrO}_3 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCrO}_4$ $4\text{CrO}_3 + 3\text{S} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow$ $4\text{CrO}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow$ $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} \rightarrow 2\text{CrO}_3 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$ <p>CrO₃ в результате этой реакции выпадает в виде темно-красных игольчатых кристаллов</p>
H₂CrO₄ — хромовая кислота		
—	H ₂ CrO ₄ — нестойкая кислота, существует только в водном растворе; проявляет свойства кислот, образует соли хроматы	$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ <p>(избыток воды)</p>
H₂Cr₂O₇ — двухромовая кислота		
—	H ₂ Cr ₂ O ₇ — нестойкая кислота, существует только в водном растворе; проявляет свойства кислот, образует соли дихроматы	$2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <p>(избыток CrO₃),</p> $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{CrO}_4$

Основные свойства и получение солей хромовых кислот

<i>Физические свойства</i>	<i>Химические свойства</i>	<i>Способы получения</i>
PbCrO₄ — хромат свинца (II) (желтый крон)		
Твердое вещество желтого цвета	Проявляет свойства солей, в воде нерастворим	—
K₂CrO₄ — хромат калия		
Кристаллы желтого цвета	<p>Существует только в щелочной среде:</p> $\text{CrO}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="margin-left: 100px;">оранжевый цвет желтый цвет</p>	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} + \text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O},$ $2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 8\text{H}_2\text{O}$
K₂Cr₂O₇ — дихромат калия (хромпик)		
Твердое кристаллическое вещество оранжево-красного цвета	<p>Существует только в кислой среде:</p> $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$ <p>В кислой среде соли хромовых кислот — сильные окислители:</p> $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{S}^0 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O},$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$	
Na₂Cr₂O₇·2H₂O — дихромат натрия (хромпик)		
Кристаллы оранжево-красного цвета	Смеси водных растворов дихроматов с H ₂ SO ₄ (к) (K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ (к)) и Na ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ (к)) являются очень сильными окислителями («хромовая смесь»)	—
KCr(SO₄)₂·12H₂O — хромовокалиевые квасцы		
—	—	Выпаривание водного раствора соли KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O

Области применения соединений хрома

<i>Соединения</i>	<i>Области применения</i>
CrO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Как окислители в различных химических производствах
Cr_2O_3	При полировке стеклянных и металлических поверхностей, как зеленый пигмент в составе краски
PbCrO_4	Для приготовления желтой масляной краски
$(\text{PbOH})_2\text{CrO}_4$	Для приготовления красной краски
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	В текстильной промышленности (закрепление красок), в кожевенной промышленности (дубление кожи), в типографии
Хромовая смесь (3%-ный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$)	Как очень сильные окислители — в лаборатории для мытья химической посуды
Другие соединения $\text{Cr} (\text{VI})$	Как сильные окислители — в химической промышленности

14.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХРОМА

Хром является составной частью растительных и животных организмов, участвует в деятельности ферментов (пепсина). Хром наряду с марганцем, кобальтом, медью и никелем участвует в синтезе белков, а наряду с кобальтом, медью, иодом, марганцем, молибденом, никелем, ванадием и цинком оказывает влияние на сердечно-сосудистую систему человека. Недостаток хрома замедляет рост животных, нарушает углеводный обмен, вызывает болезнь глаз, симптомы диабета. Растворимые соединения хрома ядовиты. В организме человека содержится в крови, мышечной и костной тканях.

15. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIII^B (d-ЭЛЕМЕНТЫ)

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 63

Основные сведения об элементах

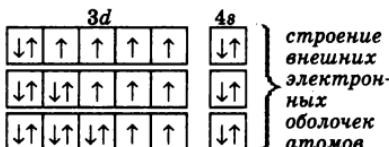
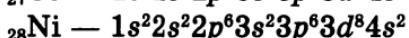
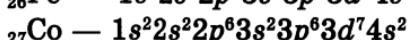
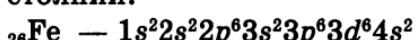
Символ элемента	Fe	Co	Ni
Латинское название	Ferrum	Cobaltum	Nicolum
Русское название	Железо	Кобальт	Никель
Год открытия	Известно с древних времен	1735	1751
Автор открытия	—	Г. Брандт	А. Кронстедт
Содержание в земной коре, массовая доля, %	4,65	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Основные природные соединения	Fe_3O_4 (магнетит), Fe_2O_3 (гематит), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лимонит)	CoAsS (кобальтин), $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (сафлорит), CoAs ₃ (скуттерудит)	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ (пентландинит), NiAs (никеллин), Ni ₃ S ₄ (полидимит)

Таблица 64

Атомные характеристики

Элемент	Fe	Co	Ni
Атомный (порядковый) номер	26	27	28
Относительная атомная масса	55,85	58,93	58,69
Электронная формула валентного уровня	$...3d^6 4s^2$	$...3d^7 4s^2$	$...3d^8 4s^2$
Сродство к электрону, эВ	0,58	0,94	1,28
Электроотрицательность	1,64	1,70	1,75
Степени окисления	+2,+3,+6	+2,+3	+2,+3,+4

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



15.2. ЖЕЛЕЗО – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 65

Основные свойства, получение и применение

Физические свойства	
Металл серебристо-серого цвета (решетка кубическая, объемноцентрированная), удельное электросопротивление 0,008 мкОм · м.	
$\rho = 7874 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{пл}} = 1535^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2750^\circ\text{C}$.	
Основные сплавы железа — чугун (содержание углерода 1,7–4,0%), углеродистые стали (0,3–1,7%). Легированные стали содержат легирующие добавки (Cr, Ni, Mn, V, Mo и др.). Вредные примеси — фосфор, сера	
Химические свойства	
Взаимодействие с простыми веществами (неметаллами): $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$, $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{FeS}$ (сульфид железа (II)), $3\text{Fe} + \text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Fe}_3\text{C}$ (карбид железа, цементит), $2\text{Fe} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{FeN}$.	
Взаимодействие со сложными веществами: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ (водяной пар) $\xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$, $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$, $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,	
$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$ (реакция коррозии железа на воздухе), $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$,	
$2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$,	
$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{p}) \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$,	
$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$ ($\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$),	
$\text{Fe} + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Sn} \downarrow$ ($\text{Fe}^0 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^0$),	
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{FeO} + \text{CO}$	
Способы получения	
Чистое железо может быть получено методом электролиза расплава солей железа или восстановлением оксидов водородом: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.	
В промышленности железо получают в виде его сплавов с углеродом и другими компонентами (чугуны и стали). Чугун получают в доменных печах (рис. 40), а стали — в конверторах и электропечах (рис. 41, 42) путем удаления избытка углерода и окисления примесей кислородом	
Области применения	
Железо и его сплавы широко используются в производстве электровозов, автомашин, тракторов, металлообрабатывающих станков, подъемных кранов, железнодорожных рельсов и т. п. Сплавы железа — это основа всех отраслей современной промышленности	

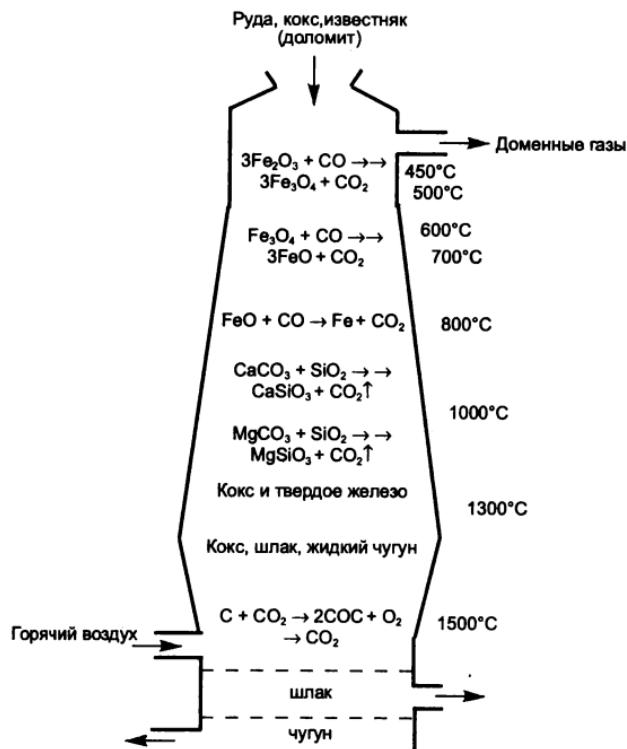


Рис. 40
Схема доменной печи для получения чугуна

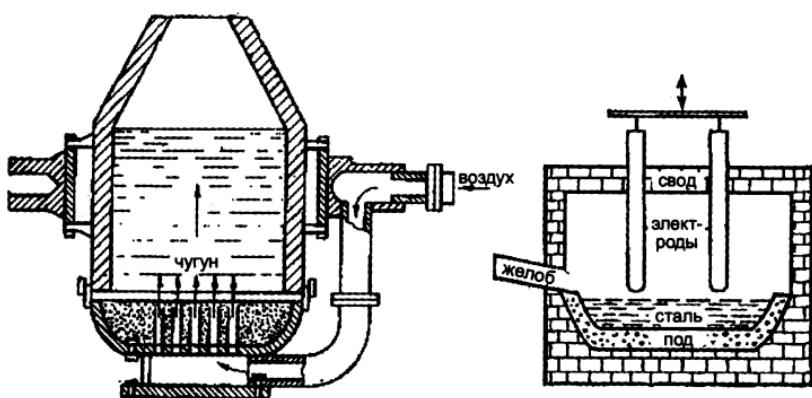


Рис. 41
Схема устройства конвертора Бессемера для выплавки стали

Рис. 42
Схема электропечи для выплавки стали

15.3. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Таблица 66

Основные свойства и получение оксидов и гидроксидов железа

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
FeO — оксид железа (II)		
Твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде	FeO — основной оксид: $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{FeO} + \text{CO}_2 \uparrow$ (без доступа воздуха), $\text{Fe(OH)}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ (без доступа воздуха), $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$
Fe(OH)₂ — гидроксид железа (II)		
Студнеобразное вещество светло-зеленого цвета	Типичное основание: $\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{на воздухе}]{\text{окисление}} 4\text{Fe(OH)}_3$	$\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$
Fe₂O₃ — оксид железа (III)		
Твердое вещество красно-бурового цвета, нерастворимое в воде	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow[\text{феррит натрия}]{\text{t}^\circ \text{ сплавление}} 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$, $2\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Fe(OH)₃ — гидроксид железа (III)		
Студнеобразное вещество красно-бурового цвета, нерастворимое в воде	Fe(OH) ₃ — слабое основание с преобладанием основных свойств и слабыми амфотерными свойствами: $2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(OH)}_3 + \text{KOH(r)} \rightarrow \text{KFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ феррит калия	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_3 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
Fe₃O₄ — смешанный оксид железа (II, III)		
Твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде и обладающее магнитными свойствами	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{высокая температура}]{\text{t}^\circ} \text{Fe}_3\text{O}_4$

Таблица 67

Химические свойства и применение солей железа

Химические свойства	Области применения
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос	
Проявляет общие свойства солей	Для изготавления чернил и красок
FeCl_3 — хлорид железа (III)	
Соли железа (III) устойчивы на воздухе, гидролизуются водой, и их водные растворы имеют кислую реакцию: $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOHCl}_2 + \text{HCl}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{FeOH}]^{2+} + \text{H}^+$, $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. <small>роданид железа, кроваво-красный цвет</small>	Для очистки воды и для проправы при крашении тканей
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — сульфат железа (III)	
Анион роданид CNS^- служит для определения ионов Fe^{3+} в растворах; это качественная реакция на ион $\text{Fe}^{3+} + 3\text{CNS}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3$	Для травления металлов и как коагулянт
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — нитрат железа (III)	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 \downarrow + 3\text{KNO}_3$	Для проправы при крашении тканей
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль)	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ взаимодействуют с ионами Fe^{3+} : $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ — берлинская лазурь это качественная реакция на ион Fe^{3+}	В химической лаборатории при аналитическом обнаружении ионов
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль)	
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (в водном растворе). Ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ взаимодействуют с Fe^{2+} : $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ — турибулева синь это качественная реакция на ион Fe^{2+}	CN^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

15.4. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЖЕЛЕЗА

Железо входит в состав ферментов, которые катализируют окислительно-восстановительные процессы в организме человека и животных; входит в состав гемоглобина, являющегося переносчиком кислорода. Железо играет также важную роль в синтезе белков, процессах фотосинтеза и дыхания растений. Недостаток железа в организме человека приводит к болезни крови (анемии) и нарушению иммунной системы.

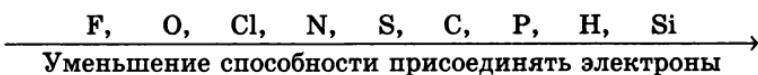
16. ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

Таблица 68

Положение неметаллов в периодической системе элементов

Период	Группы элементов					
	III A	IV A	V A	VIA	VIIA	VIIIA
1	—	—	—	—	₁ H	₂ He
2	₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
3	—	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
4	—	—	₃₃ As	₃₄ Se	₃₅ Br	₃₆ Kr
5	—	—	—	₅₂ Te	₅₃ I	₅₄ Xe
6	—	—	—	—	₈₅ At	₈₆ Rn
7	—	—	—	—	—	—
Формулы высших оксидов	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
Формулы летучих водородных соединений	—	RH_4	RH_3	H_2R	HR	—
<i>Примечание</i>						
Из представленных здесь 22 неметаллов H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , He , Ne , Ar , Kr , Xe — газы, Br_2 — жидкость, B , C , Si , P , As , S , Se , Te , I_2 — твердые вещества (при обычных условиях).						
He, Ne, Ar, Kr, Xe — инертные газы, их молекулы одноатомны. Молекулы водорода, кислорода, азота, фтора, хлора, брома, иода состоят из 2 атомов.						
Молекулы фосфора состоят из 4 (P_4), молекулы серы — из 8 атомов (S_8). Вещества C и Si построены из атомных кристаллических решеток						

Как следует из табл. 68, неметаллы располагаются в конце малых и больших периодов. Атомы неметаллов присоединяют электроны (для завершения внешних электронных уровней) и являются окислителями. Способность присоединять электроны наиболее выражена у фтора и уменьшается в ряду от F к Si:



С металлами типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью: NaCl, KI, BaO, Na₂S и др. Реагируя между собой, неметаллы образуют соединения с ковалентной полярной (H₂O, HCl, NH₃, HF и др.) и неполярной (O₂, H₂, Cl₂) химической связью.

С водородом неметаллы образуют летучие соединения общей формулы RH_x (см. табл. 68): HF, HCl, HBr, HI, H₂S, NH₃, CH₄ и др. Водородные соединения HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se, H₂Te при растворении в воде дают кислоты идентичной формулы, а NH₃, растворяясь в воде, образует аммиачную воду, обозначаемую формулой NH₄OH (гидроксид аммония, 10% -й водный раствор аммиака называют нашатырным спиртом) или NH₃·H₂O (гидрат аммиака).

С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды (SO₂, SO₃, P₂O₃, P₂O₅, CO₂, N₂O₃, N₂O₅ и др.), которым соответствуют кислоты (H₂SO₃, H₂SO₄, H₃PO₃, H₃PO₄, H₂CO₃, HNO₂, HNO₃), из них наиболее сильные те, в которых неметалл имеет более высокую степень окисления: H₂SO₄ сильнее H₂SO₃; HNO₃ сильнее HNO₂ и т. д.

Химия благородных газов (VIIA-группа) занимает особое место. Атомы благородных газов (кроме He) содержат на внешнем уровне по 8 электронов, поэтому долгое время считали, что они не способны ни отдавать, ни принимать электроны. Только с 1962 года, когда был получен тетрафторид ксенона XeF₄, химия благородных газов стала быстро развиваться. Наиболее изучены соединения ксенона. Известны и изучены галогениды XeF₂, XeF₄, XeF₆ (твердые вещества), оксиды XeO₃ (твердое белое нелетучее вещество) и XeO₄ (газ светло-желтого цвета), проявляющие свойства кислотных оксидов, которым соответствуют кислоты средней силы (H₂XeO₄ и H₆XeO₆).

В водном растворе существует равновесие:



Известны также соли этих кислот: ксенаты (Na₂XeO₄, BaXeO₄ и др.) и перксенаты (Ba₃XeO₆).

17. ВОДОРОД

Водород по своим химическим свойствам сходен как с металлами (отдает электрон, образуя гидриды щелочных металлов), так и с неметаллами (принимает электрон), но все же он ближе по свойствам к галогенам и поэтому помещен в VII группу периодической системы вместе с галогенами (см. табл. 68).

17.1. ВОДОРОД КАК ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 69

Основные свойства, получение, применение

Физические свойства	
Газ без вкуса, запаха и цвета, в 14,4 раза легче воздуха, плохо растворим в воде. При $-252,8^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении переходит в жидкое состояние. В природе существует 2 изотопа: протий (${}^1\text{H}$) (99,98%), дейтерий D (${}^2\text{H}$) (0,02%); тритий T (${}^3\text{H}$) — радиоактивный изотоп, полученный искусственно	
Химические свойства	
Взаимодействие с простыми веществами: а) со щелочными и щелочноземельными металлами: $\text{H}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaH}$, $\text{H}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2$; б) с галогенами: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$; в) с кислородом: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 2\text{H}_2\text{O}, \quad \frac{2 \text{ объема H}_2}{\text{греческая смесь при поджигании}} + 1 \text{ объем O}_2 \xrightarrow{\text{взрывается}}$	
г) с серой: $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{H}_2\text{S}$; д) с азотом: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\text{кат. Ni}]{\text{P, t}^{\circ}} 2\text{NH}_3$.	
Взаимодействие со сложными веществами: $\text{H}_2 + \text{CuO} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	
Способы получения	
В промышленности: 1) электролиз водных растворов KCl и NaCl (как побочный продукт); [см. раздел 11.3]; 2) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t=1000^{\circ}\text{C}]{\text{кат.}} \text{CO} + \text{H}_2$,	
3) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \xrightarrow[\text{кат. Ni}]{\text{t}=1300^{\circ}\text{C}} \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \uparrow$; 4) $\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{t}=350^{\circ}\text{C}} \text{C} + 2\text{H}_2 \uparrow$;	
5) глубокое охлаждение коксового газа (-196°C).	
В лаборатории: 1) $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$; 2) $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$; 3) $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$, $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$; 4) электролиз водного раствора NaOH: на катоде выделяется H_2 , а на аноде O_2	
Области применения	
В химической промышленности для синтеза аммиака NH_3 , хлороводорода HCl , метанола CH_3OH . В пищевой промышленности для гидрогенизации жиров. В металлургии для восстановления металлов (вольфрам, молибден и др.) из их соединений. В атомной энергетике используются изотопы дейтерий и тритий (термоядерное горючее). В сварочном производстве для сварки и резки металлов	

17.2. СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА

Таблица 70

Основные свойства, получение и применение

<i>Физические свойства</i>	<i>Химические свойства</i>	<i>Способы получения и области применения</i>
H₂O — вода		
Жидкость без вкуса, цвета и запаха	Взаимодействие со щелочными и щелочноземельными металлами:	В природе запасы воды огромны ($1,4 \cdot 10^8$ км ³ в морях и океанах, $30 \cdot 10^6$ км ³ в ледниках; $14 \cdot 10^3$ км ³ в атмосфере; в химически связанным состоянии, в осадках и кристаллических породах также содержится огромная масса воды), но чистой воды в природе нет
$T_{\text{пл.}} = 0^\circ\text{C}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$,	
$T_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$,	$2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$.	
$\rho (\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ кг/м}^3$ (при 4°C)	Взаимодействие с основными и кислотными оксидами:	
$\rho_{\text{льда}} = 920 \text{ кг/м}^3$	$\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$,	
Теплоемкость в 3100 раз больше, чем у воздуха	$\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$;	
Хороший растворитель	$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$,	
	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{HClO}_4$.	
	Образование гидратов:	
	$\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,	
	$\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,	
	$5\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,	
	$10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,	
	$10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,	
	$7\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		Получают чистую воду методом перегонки (дистилляции); такая вода называется <i>дистиллированной</i> и содержит 11,19% Н и 88,81% О по массе
		Области применения воды безграничны. Вода — основа жизни на Земле. Тяжелая вода D ₂ O используется в атомной энергетике как замедлитель нейтронов в атомных реакторах

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения и области применения
H₂O₂ — пероксид водорода. Степень окисления кислорода равна -1. Структурная формула: H—O—O—H	<p>H₂O₂ — непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом:</p> $2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 \uparrow + 197,5 \text{ кДж.}$ <p>Окислительные свойства H₂O₂:</p> $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$ $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}.$ <p>Восстановительные свойства H₂O₂:</p> $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow,$ $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	<p>В промышленности H₂O₂ получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария</p> $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2.$ <p>В медицине 3%-й раствор H₂O₂ используется как дезинфицирующее средство, в химических лабораториях — как реагент; для отбеливания текстильных материалов, бумаги и др.; окислитель в реактивных топливах, при получении глицерина и др.</p> <p>30%-й раствор H₂O₂ называют пергидролем</p>

17.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ВОДОРОДА И ВОДЫ

Водород в молекулярном состоянии является нетоксичным газом, но и не поддерживает жизни. Его жизнетворная роль проявляется в его соединениях.

Водород входит в состав воды, жиров, белков и еще многих органических веществ, растений и животных.

Молекулу воды с точки зрения ее биологической важности можно назвать молекулой номер один, поскольку именно вода составляет основную массу любого живого организма. Содержание воды в теле только что родившегося человека составляет 77%, а в зрелом возрасте 50–62% (50% у женщин и 60–62% у мужчин). Большая часть воды (~70%) в организме находится внутри клеток, примерно 23% приходится на внеклеточную воду (омывает клетки) и 7% воды находится внутри кровеносных сосудов в составе плазмы крови. В клеточной воде содержатся в основном катионы калия и анионы фосфата. В организме непрерывно происходит обмен воды и растворенных в ней веществ.

18. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIIА (s- и p-ЭЛЕМЕНТЫ)

Таблица 71

Основные сведения об элементах

Символ элемента	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>Rn</i>
<i>Латинское название</i>	Helium	Neonum	Argon	Kryptonum	Xenonum	Radonum
<i>Русское название</i>	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон	Радон
<i>Год открытия</i>	1868	1898	1894	1898	1898	1899
<i>Авторы открытия</i>	Н. Локк-ер, Ж. Жансен	У. Рамзай, М. Траверс	У. Рамзай, Дж. Рэлей	У. Рамзай, М. Траверс	У. Рамзай, М. Траверс	Э. Резерфорд Р. Оуэнс
<i>Формула внешнего энергетического уровня</i>	$1s^2$	$\dots 2s^2 2p^6$	$\dots 3s^2 3p^6$	$\dots 4s^2 4p^6$	$\dots 5s^2 5p^6$	$\dots 6s^2 6p^6$
<i>Содержание в земной коре, массовая доля, %</i>	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$
<i>Нахождение в природе</i>	Встречаются в природе исключительно в свободном состоянии, преимущественно в атмосфере					

Возможные валентные состояния:

${}_{18}Ar \dots 3s^2 3p^6$		$B(Ar) = O,$
${}_{18}Ar^* \dots 3s^2 3p^5 3d^1$		$B(Ar^*) = II,$
${}_{18}Ar^{**} \dots 3s^2 3p^4 3d^2$		$B(Ar^{**}) = IV,$
${}_{18}Ar^{***} \dots 3s^2 3p^3 3d^3$		$B(Ar^{***}) = VI,$
${}_{18}Ar^{****} \dots 3s^1 3p^3 3d^4$		$B(Ar^{****}) = VIII.$

Таблица 72

**Основные характеристики неметаллов VIII А-группы
как простых веществ**

Элемент	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>Rn</i>
<i>Агрегатное состояние</i>	Бесцветные газы					
<i>Состав молекул</i>	Молекулы одноатомные					
<i>Плотность (ρ, г/л (293 К)</i>	0,1785	0,89994	1,784	3,7493	5,8971	9,73
<i>Температура плавления Т_{пп} °C</i>	-272,05	-248,52	-189,22	-156,4	-111,7	-71
<i>Расторимость в 1 л H₂O при 0°C, мл</i>	10	—	60	—	500	—
<i>Химические свойства</i>	Инертны в обычных условиях. Не и Ne образуют молекулярные соединения с водой, фенолом, толуолом. Ne и Ar образуют только соединения включения			Образуют соединения со степенями окисления +2,+4,+6,+8. Непосредственно реагируют только со фтором и некоторыми фторидами, другие соединения Kr, Xe и Rn получают косвенным путем		
<i>Способы получения</i>	He, Ne, Ar, Kr, Xe являются побочными продуктами при ректификации жидкого воздуха					Радиоактивный распад радия: $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$
<i>Области применения</i>	В металлургических и химических процессах для создания инертной атмосферы. Создание сверхнизких температур (жидкий гелий). Гелий в смеси с O ₂ используется для дыхания при подводных работах	В электровакуумной технике (для заполнения ламп накаливания)	В металлургии и химических процессах для создания инертной атмосферы; в электровакуумной технике	В электровакуумной технике; соединения K ₂ F, XeF и XeBr используются в газовых УФ-лазерах	В медицине (радоновые ванны) и атомной энергетике	

19. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIA

19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

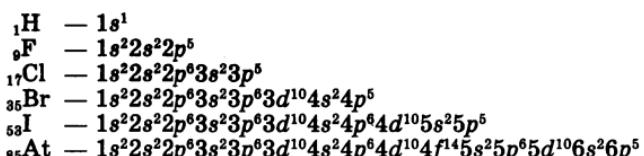
Основные сведения

Символ элемента	<i>H</i>	<i>F</i>
Латинское название	Hydrogenium	Fluorum
Русское название	Водород	Фтор
Год открытия	1766	1771
Авторы открытия	Г. Кавендиш	К. Шееле
Содержание в земной коре, массовая доля, %	1,0	$6,25 \cdot 10^{-2}$
Основные природные соединения	В небольших количествах в свободном состоянии содержится в вулканических и природных газах. Входит в состав H_2O , бурых и каменных углей, нефти, растительных и животных организмов, некоторых минералов	CaF_2 (флюорит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит), $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (фторапатит)

Атомные характеристики

Элемент	<i>H</i>	<i>F</i>
Атомный (порядковый) номер	1	9
Относительная атомная масса	1,008	18,998
Электронная формула валентного уровня	$1s^1$ ↑	$\dots 2s^2 2p^5$
Первый потенциал ионизации, эВ	13,5986	17,4231
Сродство к электрону, эВ	0,7542	3,448
Электроотрицательность	2,10	4,10
Степени окисления	-1,+1	-1

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



(s- и р-ЭЛЕМЕНТЫ)

ГАЛОГЕНОВ

об элементах

Таблица 73

<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>	<i>At</i>
Chlorum	Bromum	Iodum	Astatium
Хлор	Бром	Иод	Астат
1774	1826	1811	1940
К. Шееле	А. Балар	Б. Куртуа	Т. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—
NaCl (камен- ная соль), KCl (сильвин), NaCl·KCl (сильвинит), KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O (карналлит)	В отложени- ях хлоридов в виде NaBr, KBr, MgBr ₂ . Содержит- ся также в морской воде и подземных рассолах	KIO ₃ и KIO ₄ в залежах селифры, подземных буровых водах, в морских растениях	Практически в природе не встречается (в поверхно- стном слое земной коры толщиной 1,6 км содер- жится 70 мг At)

галогенов

Таблица 74

<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>	<i>At</i>
17	35	53	85
35,453	79,904	126,905	209,987
$\dots 3s^2 3p^5$	$\dots 4s^2 4p^5$ 	$\dots 5s^2 5p^5$	$\dots 6s^2 6p^5$
12,9678	11,84	10,4514	9,20
3,614	3,37	3,08	0,145
2,83	2,74	2,21	1,96
-1,+1,+3,+5,+7	-1,+1,+3,+5,+7	-1,+1,+3,+5,+7	-1,+1,+3,+5,+7

Астат является радиоактивным элементом. Еще раз отметим, что общность свойств галогенов определяется одинаковым строением их внешнего энергетического уровня (конфигурация валентных электронов в основном состоянии $\dots ns^2 np^5$). Все галогены проявляют одинаковую степень окисления — 1 в соединениях с водородом и металлами (NaF, CaCl₂, FeI₃).

19.2. ГАЛОГЕНЫ КАК ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Таблица 75

Основные физические свойства

Элемент	H	F	Cl	Br	I	At
Агрегатное состояние	Бесцветный газ	Газ светло-желтого цвета	Газ желто-зеленого цвета	Жидкость красно-бурого цвета	Кристаллы черно-фиолетового цвета	Кристаллы черно-синего цвета
Состав молекул	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂
Плотность ρ , кг/м ³	89,88	1696	3214	3123	4930	—
Температура плавления $T_{пп}$, °C	-258,99	-219,47	-100,83	-7,1	113,7	302
Температура кипения $T_{кип}$, °C	-252,72	-187,99	-33,82	58,93	184,5	337
Удельное электросопротивление, мкОм · м	—	—	10 ¹⁴	1,3·10 ¹⁷	1,3·10 ¹⁹	—

Усиливаются металлические свойства

Окислительные свойства ослабевают

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻

Усиливаются восстановительные свойства

В подгруппу галогенов входят фтор, хлор, бром, йод, астат, являющиеся р-элементами VII группы главной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева.

19.3. ХЛОР – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 76

Основные свойства, получение, применение

Физические свойства	
Ядовитый газ желто-зеленого цвета с резким запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха, растворимый в воде (хлорная вода) и органических растворителях. Природный хлор содержит 2 изотопа: ^{35}Cl (77,3%) и ^{37}Cl Cl(22,7%)	
Химические свойства	
<p>Хлор — сильный окислитель.</p> <p>Взаимодействие с металлами: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$ — хлорид натрия;</p> $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}} 2\text{FeCl}_3$ — хлорид железа (III); $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}} \text{CuCl}_2$ — хлорид меди (II). <p>Взаимодействие с неметаллами: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{hv}} 2\text{HCl} \uparrow$, $\text{Cl}_2 + 2\text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SCl}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{SCl}_2 \rightarrow \text{SCl}_4$, $3\text{Cl}_2 + 2\text{P} \rightarrow 3\text{PCl}_3$, $5\text{Cl}_2 + 2\text{P} \rightarrow 2\text{PCl}_5$.</p> <p>Взаимодействие со сложными веществами: $\text{Cl}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$,</p> $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \begin{matrix} \text{NaCl} \\ \text{хлорид натрия} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{NaClO} \\ \text{гипоклорит натрия} \end{matrix}$, хлорная вода жавелевая вода $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, (порошок) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow \begin{matrix} 5\text{KCl} \\ \text{горячий раствор} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{KClO}_3 \\ \text{хлорид калия} \end{matrix} + \begin{matrix} 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{хлорат калия} \end{matrix}$	
Способы получения	
<p>В промышленности: электролиз концентрированного раствора NaCl: хлор выделяется на аноде, водород — на катоде, NaOH остается в растворе: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{NaOH}$.</p> <p>В лаборатории: действие кислоты HCl на окислители MnO_2 или KMnO_4, а также PbO_2, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.: $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,</p> $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ $14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	
Области применения	
<p>В химической промышленности для получения соляной кислоты HCl, хлорной извести $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, винилхлорида, хлорпренового каучука, дихлорэтана, перхлорэтилена, хлорбензола, для получения отбеливателей. В текстильной и бумажной промышленности для отбеливания тканей и бумажной массы. В бытовой химии для обеззараживания питьевой воды (хлорирование воды)</p>	

19.4. ХЛОРОВОДОРОД,

Основные свойства, получение

Соединение	Физические свойства	Химические свойства
<i>HCl — хлороводород</i>	Газ без цвета с резким запахом, в 1,8 раза тяжелее воздуха, хорошо растворяется в воде	При растворении газа HCl в воде образуется кислота: $\text{HCl(газ)} \xrightarrow[\text{соляная кислота}]{+\text{H}_2\text{O}} \text{HCl}$
<i>HCl — хлороводородная (соляная) кислота</i>	Бесцветная жидкость. Крепкая соляная кислота «дымет» на воздухе. Плотность равна 1180 кг/м ³ (при концентрации раствора HCl 35%) и 1190 кг/м ³ (37%)	Сильная кислота: $2\text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow, \quad (1)$ $2\text{HCl} + \text{CuO} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}, \quad (2)$ $3\text{HCl} + \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, \quad (3)$ $2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow \quad (4)$ $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3, \quad (5)$ <p>Качественной реакцией на ион Cl⁻ является ион Ag⁺:</p> $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow \quad \text{белый творожистый осадок}$ $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Соли соляной кислоты

Соединение
NaCl — хлорид натрия, каменная соль, галит
KCl — хлорид калия
BaCl ₂ — хлорид бария
ZnCl ₂ — хлорид цинка
CaCl ₂ — хлорид кальция (безводный)
AlCl ₃ — хлорид алюминия (безводный)
HgCl ₂ — хлорид ртути (II), сулема
AgCl — хлорид серебра (нерасторимая соль)
Hg ₂ Cl ₂ хлорид ртути (I) (каломель) CuCl хлорид меди (I)
PbCl ₂ — хлорид свинца (II) (малорасторимая соль)

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ
и применение водородных соединений хлора

Таблица 77

Способы получения	Области применения
<p>В лаборатории:</p> $2\text{NaCl(тв)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow, \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} \uparrow$	В химической промышленности для получения хлороводородной (соляной) кислоты
<p>В специальных поглотительных башнях, где HCl газ поглощается H₂O. HCl и H₂O движутся противотоком.</p> <p>Промышленное получение газа HCl в этом процессе осуществляется в специальных установках, где происходит его синтез из H₂ и Cl₂:</p> $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ <p>Полученный газ HCl перемещается снизу вверх навстречу с H₂O, подаваемую сверху (способ противотока)</p>	В химической промышленности для получения ее солей (BaCl ₂ , ZnCl ₂ и др.) и как реагент в химических лабораториях, а также для обработки руд, травления металлов; в химическом синтезе, пищевой промышленности, медицине

и их применение

Таблица 78

Области применения
Сыре для получения NaOH, Cl ₂ , HCl, Na ₂ CO ₃ и др. Применяется в мыловарении и красильном деле, а также как приправа к пище
Ценное удобрение и как реагент в химических лабораториях
В борьбе с вредителями сельского хозяйства (луговым мотыльком, свекловичным долгоносиком)
Пропитка телеграфных столбов и железнодорожных шпал для предохранения их от гниения
Для сушки газов (CaCl ₂ + 6H ₂ O → CaCl ₂ · 6H ₂ O) и в медицине
Катализатор в органическом синтезе
Сильный яд; очень разбавленные растворы HgCl ₂ используются как сильно дезинфицирующее средство; для протравливания семян, дубления кожи, в органическом синтезе
В фотографии
Hg ₂ Cl ₂ используется для изготовления электродов, как катализатор в органических реакциях и как антисептик. CuCl — поглотитель CO в газовом синтезе, катализатор в органическом синтезе.
В химической лаборатории

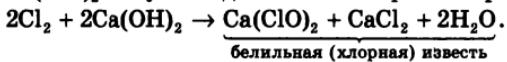
19.5. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Таблица 79

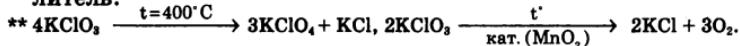
Названия

Степень окисле-ния Cl	Оксид хлора		Кислородсодержащая кислота		Соли кислородсодержащих кислот	
	Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
+1	Cl ₂ O	Оксид хлора (I), хлорноватистый ангидрид	HClO	Хлорноватистая кислота	KClO, Ca(ClO) ₂	Гипохлорит калия и кальция*
+3	—	—	HClO ₂	Хлористая кислота	KClO ₂	Хлорит калия
+4	ClO ₂	Оксид хлора (IV), диоксид хлора				
+5	—	—	HClO ₃	Хлорноватая кислота	KClO ₃	Хлорат калия (бертолетова соль)**
+7	Cl ₂ O ₇	Оксид хлора (VII), хлорный ангидрид	HClO ₄	Хлорная кислота	KClO ₄	Перхлорат калия

* Ca(ClO)₂ получают действием хлора на порошок Ca(OH)₂:



Применяется для отбеливания хлопчатобумажных тканей, бумаги, хлорирования воды, дезинфекции. Ca(ClO)₂ — очень сильный окислитель.



HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄,

Увеличение силы кислоты →

19.6. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФТОРА, БРОМА И ЙОДА

Таблица 80

Основные свойства, получение и применение

Фтор (F_2)	Бром (Br_2)	Йод (I_2)
Физические свойства		
Светло-желтый газ, разлагающий воду	Темно-красная жидкость, растворимая в H_2O , спирте, эфире	Серовато-черное твердое вещество, хорошо растворимое в спирте, эфире, но очень плохо растворимое в воде
Химические свойства		
$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$ (со взрывом при любых условиях), $3F_2 + S \rightarrow SF_6$, $2F_2 + Xe \rightarrow XeF_4$	$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$, $Br_2 + 2S \rightarrow S_2Br_2$	$I_2 + H_2 \xrightleftharpoons[t^\circ]{+1} 2HI$, $I_2 + 2S \rightarrow S_2I_2$
С другими простыми веществами F_2 , Br_2 , I_2 реагируют, как хлор (см. табл. 76)		
2 $F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$. («горение воды во фторе»). Эта реакция имеет несколько стадий: $H_2O + F_2 \rightarrow 2HF + [O]$, $H_2O + [O] \rightarrow H_2O_2$ (пероксид водорода) $F_2 + [O] \rightarrow OF_2$ — (фторид кислорода) $O_2 + [O] \rightarrow O_3$ — озон. $2NaCl + F_2 \rightarrow 2NaF + Cl_2$	2 $NaI + Br_2 \rightarrow$. 2 $NaBr + I_2$	
Способы получения		
Электролиз расплава бифторида калия $KF \cdot HF$ в свинцовой аппаратуре	В лаборатории аналогично получению хлора.	В промышленности: $2KBr + Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2KCl + Br_2$
Области применения		
В синтезе полимерных материалов (фторопласты), как окислитель ракетного топлива, жидкости (фреоны) для холодильных машин	Для приготовления лекарств. Для получения различных органических веществ, в лакокрасочной промышленности	Для приготовления лекарств (йодная настойка — 5%-й раствор I_2 в спирте).

19.7. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ГАЛОГЕНОВ

Фтор играет очень важную роль в жизни растений, животных и человека. Без фтора невозможно нормальное развитие костного скелета и особенно зубов. Содержание фтора в костях составляет 80–100 мг на 100 г сухого вещества, а в составе эмали зубов — 100–180 мг на 100 г сухого вещества. В эмали фтор присутствует в виде соединения $\text{Ca}_4\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ и придает ей твердость и белизну. При недостатке фтора в организме человека происходит поражение зубной ткани (кариес), а избыток его способствует заболеванию зубов флюорезом. Оптимальным считается содержание фтора в пресной воде 0,7–1,0 мг/л. Много фтора содержится в злаках, чайном листе, щавеле, горохе, грибах, салате, капусте, свекле, редьке, зеленом луке, моркови, фасоли, черешне, винограде, огурцах. Суточная потребность человека во фторе составляет 2–3 мг.

Хлор (хлор-ион) более важен для жизнедеятельности животных и человека, чем для растений. Он входит в состав почек, легких, селезенки, крови, слюны, хрящей, волос. Ионы хлора регулируют буферную систему крови. Хлорид натрия является составной частью плазмы крови и спинномозговой жидкости и участвует в регуляции водного обмена в организме. Свободная соляная кислота входит в состав желудочного сока всех млекопитающих и активно участвует в акте пищеварения. У здорового человека в желудке содержится 0,2–0,3% соляной кислоты. Недостаток хлора в организме приводит к тахикардии, снижению артериального давления, судорогам.

Достаточное количество хлора содержится в таких овощах, как сельдерей, редис, огурцы, капуста белокочанная, укроп, перец, лук, артишок.

Бром также входит в число необходимых микроэлементов, больше всего его содержится в гипофизе, крови, щитовидной железе, надпочечниках. Бромиды в небольших дозах (0,1–0,3 г для взрослого человека) положительно действуют на центральную нервную систему как

усилители процессов торможения в коре головного мозга. В природе бромиды накапливаются в таких растениях, как рожь, пшеница, ячмень, картофель, морковь, черешня, яблоки. Много брома содержится в голландском сыре.

Йод в организме человека начинает накапливаться еще в утробе матери. В гормоне щитовидной железы человека — тироксине — содержится 60% связанного йода. Этот гормон с током крови поступает в печень, почки, молочные железы, желудочно-кишечный тракт. Недостаток иода в организме человека вызывает такие заболевания, как эндемический зоб и кретинизм, при котором замедляется рост и развивается умственная отсталость. В сочетании с другими элементами йод способствует росту и упитанности животных, улучшает их здоровье и плодовитость.

Основными поставщиками иода для человека служат злаки, баклажаны, фасоль, капуста белокочанная и цветная, картофель, лук, морковь, огурцы, тыква, салат, морская капуста, кальмары.

20. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIA (р-ЭЛЕМЕНТЫ)

20.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 81

Основные сведения об элементах

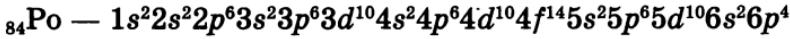
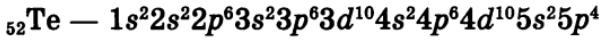
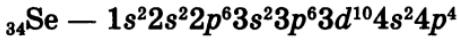
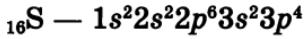
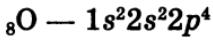
<i>Символ элемента</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Po</i>
<i>Латинское название</i>	Oxygenium	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
<i>Русское название</i>	Кислород	Сера	Селен	Теллур	Полоний
<i>Год открытия</i>	1770–1774	Известна с древних времен	1817	1782	1898
<i>Авторы открытия</i>	К. Шееле, Д. Ж. Пристили	—	Й. Берцелиус	Ф. Мюллер	П. Кюри и М. Склодовская-Кюри
<i>Содержание в земной коре, массовая доля, %</i>	47,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-14}$
<i>Основные природные соединения</i>	В свободном состоянии — в атмосфере, в связанном входит в состав H_2O , SiO_2 , силикатов, алюмосиликатов	Самородная сера, в вулканических газах — в виде H_2S и SO_2 ; FeS_2 (пирит); PbS (галенит); ZnS (сфалерит); $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс); $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль)	В виде примесей селенидов в рудах FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS	Сопутствующий компонент в минералах $AuAgTe_4$ (сильванит) Ag_2Te (гессит)	Продукт радиоактивного распада тория и урана

Атомные характеристики

Элемент	O	S	Se	Te	Po
Атомный (порядковый) номер	8	16	34	52	84
Относительная атомная масса	15,9994	32,066	78,96	127,60	208,9824
Электронная структура валентного уровня	2s 2p ↓↑↓↑↑↑	n_s n_p ↓↑↓↑↑↑	Te, Po, n (номер периода) = 3, 4, 5, 6 n_d		
Радиус атома, нм	0,073	0,102	0,116	0,136	0,146
Первый потенциал ионизации, эВ	13,618	10,360	9,752	9,010	8,430
Сродство к электрону, эВ	1,467	2,077	2,020	1,960	1,320
Электроотрицательность	3,50	2,60	2,48	2,01	1,76
Степени окисления	-1, -2, +2*	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4

* Только в оксиде фтора F_2O .

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



Элементы группы VI A имеют общее название «халькогены», что означает «образующие руды». Сходство химических свойств халькогенов объясняется одинаковым строением внешнего энергетического уровня их атомов — ... $ns^2 np^4$ (см. табл. 82).

20.2. ХАЛЬКОГЕНЫ – ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Таблица 83

Некоторые свойства халькогенов

Элемент	O	S	Se	Te	Po
Аллотропические формы	Кислород O_2 , озон O_3	α -S (ромбическая сера), β -S – моноклинная сера	β -Se (гексагональный селен)	γ -Te (гексагональный теллур)	α -Po
Агрегатное состояние при обычных условиях	Газы	Кристаллическое вещество	Кристаллическое вещество с металлическим блеском	Металлоподобное кристаллическое вещество	Мягкий металл
Цвет	O_2 – бесцветный, O_3 – светло-голубой	Желтый	Серый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
Состав молекул	O_2 и O_3	S_8	Se_{∞}	Te_{∞}	—
Кристаллическая решетка	—	Молекулярная ромбическая	Цепная молекулярная гексагональная	Цепная молекулярная гексагональная	Атомная кубическая
Плотность (ρ), kg/m^3 (293 K)	1429 (O_2)	2070	4790	6240	9320
Температура плавления, °C	-218,2 (O_2)	113	217	449,7	254
Температура кипения, °C	-182,812 (O_2)	444,824	685,100	990,000	962,000
Удельное электрическое сопротивление, $\mu\Omega \cdot m$	—	$1,91 \cdot 10^{21}$	$8,0 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	—

Таблица 84

Свойства, получение, применение кислорода и озона

<i>Физические свойства</i>	
O ₂ — бесцветный газ (его свойства см. в табл. 83).	
O ₃ — газ светло-голубого цвета с характерным запахом, растворим в воде лучше кислорода; T _{пл.} = -251°C, T _{кип.} = -112°C	
<i>Химические свойства</i>	
Окислительные свойства:	
$O_2 + 2Ca \rightarrow 2CaO$, $5O_2 + 4P \rightarrow 2P_2O_5$.	
Кислород непосредственно взаимодействует со всеми металлами и неметаллами, кроме золота, платины и галогенов.	
Взаимодействие со сложными веществами:	
$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 \uparrow + 2H_2O$, $4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 6H_2O + 2N_2 \uparrow$	
$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + 2CO_2 \uparrow$.	
$2O_3 + PbS \rightarrow PbSO_4 + O_2$,	
$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$.	
Озон разрушает резину, воспламеняет эфир, спирт, скрипидар. Озон — сильный окислитель (сильнее, чем O ₂)	
<i>Способы получения</i>	
В промышленности:	
а) из жидкого воздуха;	
б) электролизом воды: $2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow$.	
В лаборатории: $2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2$, $2KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KCl + 3O_2$,	
$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$.	
Озон получают действием тихого электрического разряда в приборе озонаторе: $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$.	
В природе озон образуется при грозовых разрядах и при окислении смолы хвойных деревьев	
<i>Области применения</i>	
Кислород используют при сжигании топлива в металлургии при плавке чугуна и стали; в специальных газовых горелках для сварки и резки металлов; в кислородных приборах (аквалангах, масках). Кислород необходим для дыхания живых организмов, для окисления углеводов, жиров и белков	
Озон применяется как дезинфицирующее средство для очистки питьевой воды (убивает микроорганизмы). Обладает также отбеливающим действием	

Таблица 85

Основные свойства, получение и применение серы

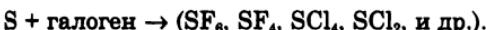
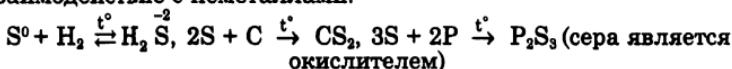
Физические свойства

Образует несколько аллотропических модификаций: ромбическая (при комнатной температуре); моноклинная (96°C); пластическая сера (расплав серы, нагретый до 250°C и затем быстро вылитый в холодную воду). Молекулы состоят из 8 атомов (S_8). Сера — хрупкое вещество, не проводит электрический ток, нерастворима в H_2O , но растворима в CS_2 (сероуглерод)

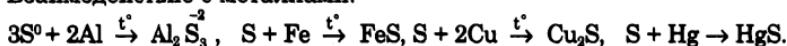
Химические свойства

Сера — типичный неметалл, инертный при комнатной температуре.

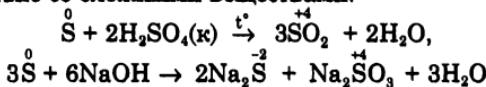
Взаимодействие с неметаллами:



Взаимодействие с металлами:

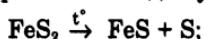


Взаимодействие со сложными веществами:

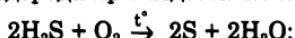
*Способы получения*

В промышленности:

а) из пирита при его нагревании без доступа воздуха:



б) окислением сероводорода при недостатке кислорода:



в) из самородных руд;

г) в металлургических процессах при получении Cu, Ni и других металлов

Области применения

Серу используют для получения серной кислоты, изготовления спичек, черного пороха, бенгальских огней, для борьбы с вредителями сельского хозяйства и для лечения некоторых болезней; в производстве красителей, взрывчатых веществ, люминофоров, сероуглерода CS_2 , как вулканизирующий агент

20.3. СЕРОВОДОРОД И СУЛЬФИДЫ

Таблица 86

Основные свойства, получение

<i>Физические свойства</i>	<i>Химические свойства</i>	<i>Способы получения</i>
Соединения		
<p>H_2S — сероводород, CuS — сульфид меди (II) (черный), PbS — сульфид свинца (II) (черный), CdS — сульфид кадмия (желтый), ZnS — сульфид цинка (белый), MnS — сульфид марганца (II) (розовый), SnS — сульфид олова (II) (коричневый), Sb_2S_3 — сульфид сурьмы (III) (оранжевый)</p>		
<p>H_2S — бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц, ядовит, растворим в воде и спирте</p> <p>$T_{\text{пл}} = -85,54^\circ\text{C}$</p> <p>$T_{\text{кип}} = -60,35^\circ\text{C}$</p> <p>В природе H_2S выделяется в составе вулканических газов; образуется при гниении растительных и животных организмов</p>	<p>Горит на воздухе:</p> $2\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2.$ <p>H_2S — сильный восстановитель:</p> $\text{H}_2\text{S} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{HBr},$ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{HI}.$ <p>При растворении газа H_2S в воде получается сероводородная кислота (слабая, двухосновная):</p> $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^- \quad \text{1-я ступень}, K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-} \quad \text{2-я ступень}, K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}.$ <p>Сероводородная кислота образует два ряда солей: кислые (гидросульфиды) и средние (сульфиды). Гидросульфиды растворимы в воде и существуют только в растворе.</p> <p>Сульфиды щелочных металлов и аммония растворимы в воде и подвергаются гидролизу:</p> $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{NaOH},$ $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-;$ $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$	<p>$\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ (пропускание H_2 через кипящую жидкую серу).</p> <p>В лаборатории: в аппарате Кипша воздействием соляной кислоты на сульфид железа (II):</p> $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow.$ <p>Сульфиды получают действием сероводорода на соли других кислот:</p> $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4,$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbS} \downarrow + 2\text{HNO}_3.$ <p>Нейтрализация щелочей сероводородной кислотой:</p> $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}.$ <p>Синтез из простых веществ и обменные реакции:</p> $\text{Zn} + \text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{ZnS},$ $\text{FeCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

20.4. КИСЛОРОДНЫЕ

Основные свойства, получение и применение

Соединение	Физические свойства	Химические свойства
SO_2 — оксид серы (IV), сернистый ангидрид	Газ без цвета, с резким запахом, хорошо растворимый в воде. При -10°C переходит в жидкость, а при -73°C превращается в твердое вещество	Типичный кислотный оксид: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$, $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3$, $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3$, $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0$, $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{Br}}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4 + 2\text{HBr}^{-1}$ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 198 \text{ кДж.}$
H_2SO_3 — сернистая кислота	Бесцветная жидкость	H_2SO_3 — кислота слабая, летучая: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$ Проявляет все характерные для кислот свойства: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$, $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
SO_3 — оксид серы (VI), серный ангидрид (триоксид серы)	Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 45^{\circ}\text{C}$; при $T < 17^{\circ}\text{C}$ превращается в белую кристаллическую массу	Типичный кислотный оксид: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 392,8 \text{ кДж}$, $\text{SO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4$, $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ олеум

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Таблица 87

оксидов и гидроксидов серы

Способы получения	Области применения
<p>В промышленности:</p> <p>сжигание серы или обжиг пирита:</p> $S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2,$ $4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$ <p>В лаборатории:</p> $Na_2SO_3 + H_2SO_4(k) \rightarrow$ $\rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow,$ $Cu + 2H_2SO_4(k) \xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow$ <p>$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ — существует только в разбавленных растворах</p>	<p>В производстве серной кислоты, SO_3, а также сульфитов, гидросульфитов, тиосульфатов и др.; для отбеливания шелка, шерсти, соломы, как средство для дезинфекции, для консервирования фруктов, ягод и др.</p>
	<p>Для отбеливания шерсти, шелка, соломы и др.</p>
$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{450^\circ C} 2SO_3;$ <p>прокаливание $Fe_2(SO_4)_3$ и $Na_2S_2O_7$:</p> $Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3SO_3 \uparrow$	<p>Для получения серной кислоты и олеума, хлорсульфоновой кислоты; как дегидратирующий агент при получении безводной HNO_3</p>

Соединение	Физические свойства	Химические свойства
H_2SO_4 — серная кислота Плотность 1840 кг/м ³ при $\omega_{H_2SO_4} = 96\%$	Тяжелая, вязкая, бесцветная жидкость без запаха.	<p>Разбавленная H_2SO_4 проявляет характерные свойства кислот. Сильная двухосновная кислота:</p> $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-,$ $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-};$ $H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow,$ $3H_2SO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$ $3H_2SO_4 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O,$ $H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HCl$ <p>Концентрированная H_2SO_4 энергично поглощает воду. $H_2SO_4(k)$ реагирует почти со всеми металлами (кроме Au и Pt) и некоторыми неметаллами:</p> $Cu + 2H_2SO_4(k) \xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O,$ $Zn + 2H_2SO_4(k) \xrightarrow{t^\circ} ZnSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O,$ $3Zn + 4H_2SO_4(k) \xrightarrow{t^\circ} 3ZnSO_4 + S + 4H_2O,$ $4Zn + 5H_2SO_4(k) \xrightarrow{t^\circ} 4ZnSO_4 + H_2S \uparrow + 4H_2O.$ $5H_2SO_4(k) + 2P \rightarrow 5SO_2 \uparrow + 2H_3PO_4 + 2H_2O,$ $2H_2SO_4(k) + C \rightarrow 2SO_2 \uparrow + CO_2 \uparrow + 2H_2O,$ $2H_2SO_4(k) + S \rightarrow 3SO_2 \uparrow + 2H_2O.$ <p>$H_2SO_4(k)$ обугливает древесину, бумагу, сахар:</p> $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4(k) \rightarrow 12C + H_2SO_4 \cdot 11H_2O.$ <p>С водой H_2SO_4 образует гидраты:</p> $H_2SO_4 \cdot H_2O, H_2SO_4 \cdot 2H_2O, H_2SO_4 \cdot nH_2O$

Способы получения	Области применения
<p>Контактный способ получения H_2SO_4:</p> <p>1) получение SO_2:</p> $4FeS + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \uparrow;$ <p>2) окисление SO_2 в SO_3:</p> $2SO_2 + O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{450^\circ C} 2SO_3;$ <p>3) растворение SO_3 в $H_2SO_4(к)$:</p> $SO_3 + H_2SO_4(к) \rightarrow H_2S_2O_7$ <p style="text-align: center;">олеум</p> <p>Разбавление $H_2S_2O_7$ водой и получение H_2SO_4 нужной концентрации:</p> $H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$	<p>Применяется почти во всех отраслях промышленности. Для получения азотных и фосфатных удобрений (сульфат, сульфат аммония); для получения $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (железный купорос) и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос); красителей, пластмасс, взрывчатых веществ и др.</p> <p>Для производства других кислот (HF, H_3PO_4, HCl, CH_3COOH и др.) и удобрений.</p> <p>Для очистки нефтепродуктов (бензин, керосин, смазочные масла), получения дымообразующих и взрывчатых веществ, эфиров, этанола, капролактама; для разложения комплексных руд в гидрометаллургии и др.</p>

Соли серной кислоты, их свойства и применение

Соединение	Химические свойства	Области применения
$PbSO_4$ — сульфат свинца (II)	Соль $CaSO_4$ малорастворима в воде, а $BaSO_4$ и $PbSO_4$ — нерастворимы в воде; большинство сульфатов в воде растворимы. Многие соли кристаллизуются в виде кристаллогидратов, которые при нагревании теряют воду:	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ применяется для изготовления отливочных форм, для штукатурных работ, накладывания повязок в хирургии.
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{t^\circ}$ синий цвет $\xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + 5H_2O$. белый цвет	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ используется для приготовления минеральных красок и проправления зерна.
$2CaSO_4 \cdot H_2O$ — альбастр	H_2SO_4 образует два ряда солей: кислые — $NaHSO_4$ (гидросульфат натрия), средние — Na_2SO_4 (сульфат натрия).	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяют для пропитки дерева, приготовления чернил, борьбы с вредителями сельского хозяйства.
Na_2SO_4 — сульфат натрия		
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль		
$BaSO_4$ — сульфат бария		
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — цинковый купорос	Сульфаты проявляют все характерные свойства солей:	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — при дублении кожи и в производстве красок; Na_2SO_4 — для производства соды и стекла; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — в медицине; $(NH_4)_2SO_4$ и K_2SO_4 (сульфат аммония и сульфат калия) — минеральные удобрения; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — в строительстве и медицине
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос	$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow$ $\rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$,	
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюмокалиевые квасцы	$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ + $+ CuCl_2$,	
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — железокалиевые квасцы	$SnSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Sn$,	
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хромовокалиевые квасцы	$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow +$ $+ 2HCl$,	
	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ белый крист. осадок	

20.5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХАЛЬКОГЕНОВ

Сера играет важную роль в жизни растений, животных и человека. В животных организмах сера входит в состав почти всех белков, в серосодержащие аминокислоты — цистин и метионин, а также в состав витамина В₁ и гормона инсулина. При недостатке серы у овец замедляется рост шерсти, а у птиц отмечена плохая оперемость.

Из растений больше всего много серы содержит капуста, салат, шпинат. Богаты серой также стручки гороха и фасоли, брюква, редис, репа, лук, хрень, тыква, огурцы; бедны серой арбуз и красная свекла.

Селен и теллур по химическим свойствам очень похожи на серу, но по физиологическим являются ее антагонистами. Для нормального функционирования организма необходимы очень малые количества селена. Селен положительно влияет на состояние сердечно-сосудистой системы, образование красных кровяных телец, повышает иммунные свойства организма. Повышенное количество селена вызывает у животных заболевание (алкалоз), проявляющееся в исхудании и сонливости. Недостаток селена в организме животных ведет к нарушению работы сердца, органов дыхания, повышается температура тела и может даже наступить смерть. Существенное влияние селен оказывает на зрение животных. Например, у оленей, которые отличаются высокой остротой зрения, в сетчатке глаз селена содержится в 100 раз больше, чем в других частях тела. В растительном мире много селена содержат все бобовые растения. Особенно большое его количество накапливает растение астрагал.

Физиологическая роль теллура для растений, животных и человека изучена меньше, чем селена. Известно, что теллур менее токсичен по сравнению с селеном и соединения теллура в организме быстро восстанавливаются до элементарного теллура, который в свою очередь соединяется с органическими веществами.

21. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VA (р-ЭЛЕМЕНТЫ)

21.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 89

Общие сведения об элементах

Символ элемента	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
Латинское название	Nitrogenium	Phosphorus	Arsenicum	Stibium	Bismuthum
Русское название	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Год открытия	1772	1669	Получен в Средние века	Получена в Средние века	1739
Автор открытия	Д. Резерфорд	Г. Бранд	—	—	И. Потт
Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,04	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Основные природные соединения	Основной компонент воздуха (78,2% по объему); NaNO_3 (чилийская селитра), KNO_3 (индийская селитра)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (фосфорит), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (гидроксиапатит), $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторапатит)	As_2S_3 (аурипигмент), As_4S_4 (реальгар), FeAsS (арсенопирит)	Sb_2S_3 (антимонит, или сурьмяный блеск)	Bi_2S_3 (висмутин, или висмутовый блеск), Bi_2O_3 (бисмит, или висмутовая охра), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (висмутит)

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:

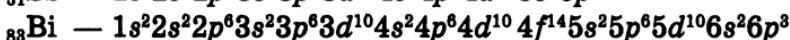
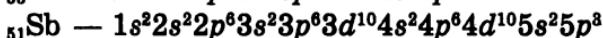
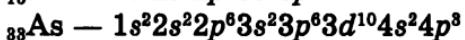
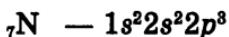


Таблица 90

Атомные характеристики

Элемент	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
Атомный (п- рядковый) номер	7	15	33	51	83
Относительная атомная масса	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Электронная формула ва- лентного уровня	$\dots 2s^2 2p^3$	$\dots 3s^2 3p^3$	$\dots 4s^2 4p^3$	$\dots 5s^2 5p^3$	$\dots 6s^2 6p^3$
Сродство к электрону, эВ	-0,21	0,8	1,07	0,94	0,95
Электроотри- цательность	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Степени окис- ления	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3,+1, +3,+4, +5	-3,+3,+5	-3,+3,+5	-3,+3,+5

Таблица 91

Основные физические свойства простых веществ

Элемент	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
Состав молекул	N_2	P_4	-	-	-
Аллотро- пические формы при обычных условиях	Азот (одна форма)	Белый, красный, черный фосфор	Метал- лический (серый) мышьяк	Серая сурьма	Висмут (одна форма)
Агрегат- ное со- стояние	Газ	Кристал- лические вещества	Металло- подобное кристал- лическое вещество	Металло- подобное кристал- лическое вещество	Мягкий металл
Цвет	Бесцвет- ный	Белый, красный, черный	Серый	Серебри- сто-белый	Серебри- сто-белый
Плот- ность, $\text{кг}/\text{м}^3$	1250,6	1820 (P_4) 2200 (P_{kp}) 2690 ($P_{чери}$)	5780	6691	9747
Темпе- ратура плавле- ния, °C	-209,71	44,3 (P_4) 410 (P_{kp})	817 (под давлени- ем)	630,89	271,5

Усиление металлических свойств

N , P — типичные неметаллы, As и Sb проявляют некоторые металлические свойства, у Bi преобладают металлические свойства

21.2. АЗОТ КАК ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 92

Основные свойства, получение

Физические свойства

Чистый азот — бесцветный газ, без запаха, плохо растворимый в воде; при сильном охлаждении под высоким давлением превращается в жидкость.

$$T_{\text{пл}} = -210^{\circ}\text{C},$$

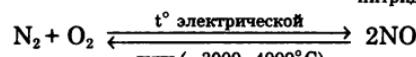
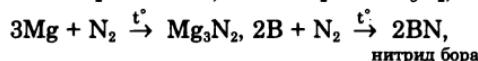
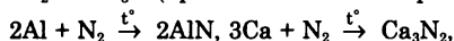
$$T_{\text{кип}} = -195,8^{\circ}\text{C}.$$

В природе 2 стабильных изотопа: ^{14}N и ^{15}N

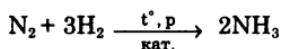
Химические свойства

В молекуле N_2 тройная связь между атомами ($\text{N}\equiv\text{N}$), состоящая из одной σ - и двух π -связей (см. рис. 13, с. 80).

Молекула N_2 имеет высокую энергию связи (946 кДж/моль), и этим объясняется малая реакционная способность азота при обычной температуре.



(в атмосфере при грозовых разрядах)



Способы получения

В промышленности: фракционная перегонка жидкого воздуха. Сначала отгоняется азот ($T_{\text{кип}} = -195,8^{\circ}\text{C}$), а затем кислород ($T_{\text{кип}} = -183^{\circ}\text{C}$).

В лаборатории:

а) реакции окисления NH_3 :



б) реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:



в) восстановление HNO_3 :



21.3. АММИАК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

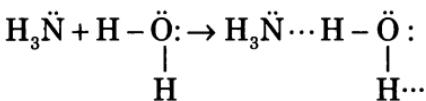
Таблица 93

Основные свойства и получение

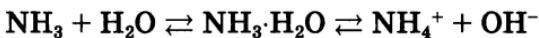
Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
NH₃ — аммиак До 10% NH ₃ в воде — нашатырный спирт, 18–25%-й раствор NH ₃ — аммиачная вода		
Газ с резким, удушливым запахом; хорошо растворим в воде В 1 объеме H ₂ O растворяется 700 объемов NH ₃ при 20°C и $p = 101,325$ кПа. $T_{\text{кон}} = -33,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -77,8^\circ\text{C}$. Температура самовоспламенения 650°C	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{H}-\underset{\substack{\cdot \\ \\ \text{H}}}{\text{N}}-\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+, [\text{NH}_4^+]$ (об образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму см. раздел 5.3) $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ (равновесие реакций с кислотами сдвигается влево при повышении температуры). $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$, $2\text{NH}_3 \xrightleftharpoons[t^\circ]{\text{kat.}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Br}$, $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	В промышленности: а) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[t^\circ \equiv 450^\circ\text{C}]{p \equiv 30 \text{ MPa}} 2\text{NH}_3$ (катализатор — губчатое железо с добавками Al ₂ O ₃ , K ₂ O и др.). В лаборатории: а) $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[t^\circ]{\text{ кат.}} \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NH}_3 \uparrow$; выпускаются также жидкий аммиак и его водные растворы: 1) нашатырный спирт — (содержание NH ₃ составляет 10% по массе); 2) аммиачная вода (содержание NH ₃ 28–29% по массе), идущая на удобрения
NH₄OH — гидроксид аммония		
Жидкость с запахом аммиака	Слабое основание (степень диссоциации $\alpha = 1,3\%$): $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
Соли аммония:		
NH_4Cl — хлорид аммония, NH_4NO_3 — нитрат аммония, NH_4NO_2 — нитрит аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — дихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — карбонат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — сульфид аммония, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — ацетат аммония, NH_4HCO_3 — гидрокарбонат аммония, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — дигидроортофосфат аммония		
Твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде	<p>Сильные электролиты, обладают всеми свойствами солей; при нагревании разлагаются:</p> $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow,$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow,$ $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow;$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{N}_2 \uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow,$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $(\text{NH}_4)_2\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{NH}_3 \uparrow$	<p>Взаимодействие аммиака с соответствующими кислотами:</p> $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl},$ $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ и др.

Высокая растворимость NH_3 в воде обусловлена образованием водородных связей между молекулами аммиака и воды:



Часть аммиака находится в виде молекул NH_3 , соединенных водородной связью с молекулами воды:



И хотя равновесие этой обратимой реакции сдвинуто влево, традиционно раствор аммиака в воде обозначают формулой NH_4OH (гидроксид аммония). Однако правильнее было бы изображать аммиачную воду формулой $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гидрат). Раствор аммиака в воде имеет слабощелочную реакцию, что объясняется диссоциацией NH_4OH как слабого основания.

21.4. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Таблица 94

Основные свойства и получение оксидов азота

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
⁺¹ N ₂ O — оксид азота (I), веселящий газ		
Бесцветный газ, со сладковатым запахом $T_{\text{пп}} = -89,5^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{пл}} = -102,4^{\circ}\text{C}$	Несолеобразующий оксид $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{> 500^{\circ}\text{C}} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{> 500^{\circ}\text{C}} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
⁺² NO — оксид азота (II)		
Бесцветный газ $T_{\text{пп}} = -151,6^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} = -163,6^{\circ}\text{C}$	Несолеобразующий оксид $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (при обычных условиях). $2\text{NO} + 2\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + \text{N}_2$, $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$	В промышленности: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\sim 600^{\circ}\text{C}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. В лаборатории: а) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{p}) \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{NaNO}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{NO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
⁺³ N ₂ O ₃ — оксид азота (III), азотистый ангидрид		
Темно-синяя жидкость $T_{\text{пп}} = 4^{\circ}\text{C}$	Кислотный оксид, проявляет все свойства кислотных оксидов $\text{N}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{NO} + \text{NO}_2$ (при комнатной температуре)	$\text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$, $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_2$ $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

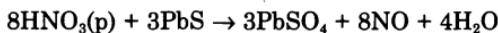
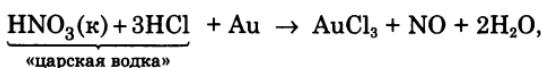
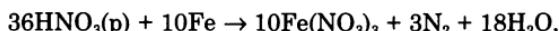
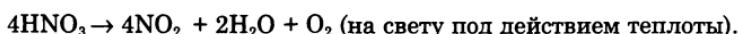
Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
⁺⁴ NO₂ — оксид азота (IV), диоксид азота, «бурый газ»		
Газ бурого цвета с резким удушливым запахом, ядовит, тяжелее воздуха	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ <small>(димеризация), +140°C —11,2°C</small> $2\text{NO}_2 \xrightarrow{> 500^\circ\text{C}} 2\text{NO} + \text{O}_2,$ $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ <small>(избыток O₂)</small> $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2,$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ <small>(в горячей воде)</small>	В промышленности: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2.$ В лаборатории: а) Cu + 4HNO ₃ (к) → Cu(NO ₃) ₂ + 2NO ₂ + 2H ₂ O; б) 2Pb(NO ₃) ₂ $\xrightarrow{t^\circ}$ 2PbO + 4NO ₂ + O ₂ ; в) 2NaNO ₂ + H ₂ SO ₄ → Na ₂ SO ₄ + NO + NO ₂ + H ₂ O
⁺⁵ N₂O₅ — оксид азота (V), азотный ангидрид		
Твердое вещество (белые кристаллы), неустойчивое и летучее (при комнатной температуре разлагается на NO ₂ и O ₂)	Кислотный оксид: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2,$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3,$ $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow,$ <small>(при комнатной температуре)</small>	$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2,$ $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$

Основные свойства и получение азотной кислоты***Физические свойства***

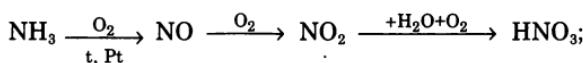
Жидкость, дымящая на воздухе, $\rho = 1520 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{кип}} = 86^\circ\text{C}$, с водой смешивается в любых соотношениях; при $T = -42^\circ\text{C}$ HNO_3 превращается в прозрачную кристаллическую массу

Химические свойства

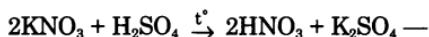
Сильная кислота (в водном растворе $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$),

***Способы получения***

В промышленности (аммиачный способ):



В лаборатории:



разложение нитратов концентрированной серной кислотой при слабом нагревании. Полученная HNO_3 перегоняется в колбу, охлажденную водой со снегом или льдом

Таблица 96

Характерные свойства азотных удобрений

Удобрение	Источники и способы промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция почвенного раствора
Жидкий аммиак $NH_3 \cdot nH_2O$	Химическая фиксация азота: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	82,4	Щелочная, $pH \leq 11,5$
Аммиачная вода $NH_3 + H_2O$	Побочный продукт при коксовании каменного угля	20–22	Щелочная, $pH \leq 11,5$
Хлорид аммония NH_4Cl	Побочный продукт в производстве соды: $NH_3 + NaCl + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$	25	Слабокислая, $pH \geq 5,0$
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	Продукт нейтрализации аммиачной воды кислотой H_2SO_4	21	Слабокислая, $pH \geq 5,0$
Мочевина, карбамид $(NH_2)_2CO$	$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow{t^{\circ}P} (NH_2)_2CO + H_2O$	46,5	Нейтральная, $pH = 7$
Аммиачная селитра NH_4NO_3	$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$	35	Слабокислая, $pH \geq 5$
Натриевая (чилийская) селитра $NaNO_3$	$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$	16	Нейтральная, $pH = 7$
Нитрат кальция, кальциевая селитра $Ca(NO_3)_2$	$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$	15–15,5	Нейтральная, $pH = 7$

Мировое производство азотных удобрений (в пересчете на азот) составляет ~53,8 млн тонн ежегодно.

Применение азотных удобрений эффективно на разных почвах под различные сельскохозяйственные культуры, особенно в нечерноземной зоне России и в районах орошаемого земледелия.

Применение азота и его соединений

Область применения	Цели
В химической промышленности	Синтез аммиака $N_2 + 3H_2 \xrightarrow[t^\circ, p]{\text{кат.}} 2NH_3$, производство азотной кислоты
В электротехнической промышленности	Создание инертной среды при заполнении азотом электрических ламп
В химико-термической обработке металлов	Азотирование поверхности стальных изделий путем насыщения азотом при высокой температуре
В сельском хозяйстве	Азотсодержащие соединения ($NaNO_3$, KNO_3 , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$) в качестве удобрений
В военном деле и в геологоразведочных работах	KNO_3 — составная часть пороха ($KNO_3 + S + C$); NH_4NO_3 — составная часть взрывчатого вещества аммонала ($NH_4NO_3 + C + Al$)
В медицине	Аминокислоты, белки, нитроглицерин и др.

При действии электрических разрядов, а также при разложении нитридов бора (BN), титана (TiN), магния (Mg_3N_2) и кальция (Ca_3N_2) образуется активный (атомарный) азот, который при нагревании энергично взаимодействует с водородом, парами серы и фосфора и некоторыми металлами.

Различают азот как химический элемент N с порядковым номером 7; молекулярный азот N_2 как простое газообразное вещество; белковый азот, содержащийся в белках; нитратный азот, входящий в состав соединений в виде нитрогруппы; связанный азот, входящий в любое химическое соединение (исключая молекулярный азот); и усваиваемый азот, находящийся в форме, усваиваемой растениями.

Общее содержание азота в земной коре в виде его соединений составляет 0,01%.

21.5. ФОСФОР – ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 98

Основные свойства, получение

Аллотропические формы	Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
Белый фосфор	Бесцветное ядовитое вещество, $\rho = 820 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{\text{пл}} = 44,2^\circ\text{C}$, нерастворимое в H_2O ; окисляется на воздухе, светится в темноте	$\text{P}_{\text{белый}} \xrightarrow{260^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \text{P}_{\text{красный}} \xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ $\rightarrow \text{P}_{\text{черный}}$ $4\text{P} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{P}_2\text{O}_3$ (недостаток O_2), $4\text{P} + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_3$, $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_5$, хлорид фосфора (V) $2\text{P} + 3\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2$, фосфид магния	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} \uparrow + 2\text{P}$ (синтез идет в электропечах; пары P улавливают в спецприемнике с водой)
Красный фосфор	Порошок красно-бурого цвета, неядовит, нерастворим в H_2O и CS_2 ; $\rho = 2200 \text{ кг}/\text{м}^3$. Возгоняется при сильном нагревании и, охлаждаясь, превращается в белый фосфор	$2\text{P} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{PH}_3$, фосфин $2\text{P} + 3\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_2\text{S}_3$, $2\text{P} + 5\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_2\text{S}_5$, $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$	При длительном нагревании белого фосфора без доступа воздуха при $286\text{--}300^\circ\text{C}$: $\text{P}_{\text{белый}} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_{\text{красный}}$
Черный фосфор	Похож на графит, $T_{\text{пл.}} = 100^\circ\text{C}$ (при $p = 1,8 \cdot 10^9 \text{ Па}$), нерастворим в воде, обладает свойствами полупроводника	$2\text{P} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{PH}_3$, фосфин $2\text{P} + 3\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_2\text{S}_3$, $2\text{P} + 5\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_2\text{S}_5$, $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$	При длительном нагревании белого фосфора ($200\text{--}220^\circ\text{C}$, 1200 МПа) получают черный фосфор $\text{P}_{\text{белый}} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{P}_{\text{черный}}$

Различают также желтый фосфор. Это торговое название товарного продукта — белого фосфора, содержащего примеси.

21.6. СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Таблица 99

Основные свойства, получение

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
$\overset{-3}{\text{PH}_3}$ — фосфин		
Ядовитый газ с чесночным запахом, $T_{\text{пл}} = -133,8^{\circ}\text{C}$; малорастворим в H_2O	PH_3 — сильный восстановитель, самовоспламеняется на воздухе: $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$; $2\text{PH}_3 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 2\text{P} + 3\text{H}_2$, $\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$ иодид фосфония	$2\text{P} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}=300^{\circ}\text{C}} \rightarrow 2\text{PH}_3$, $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$, $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$
$\overset{+3}{\text{P}_2\text{O}_3}$ — оксид фосфора (III), фосфористый ангидрид		
$\text{P}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{P}_4\text{O}_6$ — воскообразная кристаллическая масса, $T_{\text{пл}} = 22,5^{\circ}\text{C}$, ядовит	Сильный восстановитель: $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$. Проявляет все свойства кислотных оксидов (ангидридов)	$4\text{P} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$ (горение фосфора при недостатке кислорода)
$\overset{+5}{\text{P}_2\text{O}_5}$ — оксид фосфора (V), фосфорный ангидрид		
$\text{P}_2\text{O}_5 \Rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$ — белый гигроскопичный порошок	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_3$ (на холоде), $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (при нагревании). Проявляет все свойства кислотных оксидов (ангидридов): $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ (горение фосфора в избытке кислорода или сухого воздуха)
HPO_3 — метафосфорная кислота: [$\text{H}_3(\text{PO}_3)_3$] — триметафосфорная кислота		
—	$\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ (при нагревании), $\text{HPO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaPO}_3$ метаfosфат натрия Проявляет все свойства кислот	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_3$ (на холоде), $3\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 4\text{H}_3(\text{PO}_3)_3$

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения
H₃PO₄ — ортофосфорная кислота		
Бесцветные прозрачные кристаллы, T _{mp} = 42°C, нелетучая, хорошо растворима в воде	<p>Кислота средней силы, в водном растворе диссоциирует в три ступени:</p> $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ <p>Проявляет все свойства кислот:</p> $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{BaO} \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CH}_3\text{COOAg} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{CH}_3\text{COOH}$	<p>В промышленности:</p> <ol style="list-style-type: none"> экстракционный способ: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ термический способ: $2\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ <p>В лаборатории:</p> $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO} \uparrow$
H₄P₂O₇ — пироfosфорная (дифосфорная) кислота		
Кристаллы, хорошо растворимые в воде	Проявляет все свойства кислот	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{260^\circ\text{C}} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
NaH₂PO₄ — дигидрофосфат натрия, Na₂HPO₄ — гидрофосфат натрия, Na₃PO₄ — фосфат натрия, Ca(H₂PO₄)₂, CaHPO₄, Ca₃(PO₄)₂		
-	<p>Проявляют все свойства солей. Фосфаты щелочных металлов и (NH₄)₃PO₄ хорошо растворимы в воде.</p> <p>Ca(H₂PO₄)₂ хорошо растворим, CaHPO₄ малорастворим, Ca₃(PO₄)₂ нерастворим.</p> $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ <p>(pH > 7, среда щелочная)</p>	$\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Таблица 100

Характеристика некоторых фосфорных удобрений

Удобрение	Источники и способы промышленного получения	Содержание P_2O_5 , %	Расторимость в воде, приемы
Фосфорная и апатитная мука $Ca_3(PO_4)_2$	Измельчение фосфоритов и апатитов	16–35	Плохо растворим, фтор, гипс
Простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot H_2O$	14–20	Расторим, фтор, гипс
Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$	До 35	Расторим
Обесфторенный фосфат, термофосфат $Ca_3(PO_4)_2$	Удаление HF из апатитов, фосфоритов водяным паром: $CaF_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2HF$	20–32	Плохо растворим, $Ca(OH)_2$
Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	27–35	Расторим
Аммофос $NH_4H_2PO_4$ (основа + примеси)*	$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4$	35–50% P_2O_5 и 9–12% N_2	Расторим
Нитрофоска $(NH_4)_2HPO_4 \cdot KNO_3$	Смешивание HNO_3 , KCl и фосфатного сырья	10% P_2O_5 , 11% K_2O , 11% N_2	Расторим, $CaSO_4$
Нитрофосфат $CaHPO_4 \cdot Ca(NO_3)_2$	Разложение фосфатного сырья азотной кислотой HNO_3	14–27% P_2O_5 и 9–12% N_2	Расторим, $CaSO_4$

* С примесью $(NH_4)_2HPO_4$ и небольших количеств $MgNH_4PO_4$ и $CaHPO_4$.

Таблица 101

Применение фосфора и его соединений

Вещества	Область применения
Белый фосфор	Получение красного фосфора, зажигательных и дымообразующих веществ, в металлургии
Красный фосфор	В производстве спичек: $P + KClO_3 + S + MnO_2 + Fe_2O_3$
P_2O_5	Получение фосфорной кислоты
H_3PO_4	Получение фосфорных солей и удобрений
$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$; $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot H_2O$, $CaHPO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$	Используются в качестве фосфорных удобрений в сельском хозяйстве

21.7. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ АЗОТА И ФОСФОРА

Азот играет исключительно важную роль в жизни растений, поскольку он входит в состав аминокислот, белков, хлорофилла, витаминов группы В, ферментов, активизирующих обмен веществ. Поэтому недостаток азота в почве отрицательно сказывается на растениях, и в первую очередь на содержании хлорофилла в листьях, из-за чего они бледнеют и приобретают светло-зеленый цвет («азотное голодаение»). Овощные растения потребляют от 50 до 250 кг азота на 1 гектар площади почвы. Больше всего азота находится в цветах, молодых листьях и плодах. Важнейшим источником азота для растений являются азотные удобрения — это в основном NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др. (см. табл. 96). Следует отметить также особую роль азота как составной части воздуха — важнейшего компонента живой природы.

Ни один из химических элементов не принимает столь активного и многообразного участия в жизненных процессах растительных и животных организмов, как фосфор. Он входит в состав нуклеиновых кислот, входит в состав некоторых ферментов и витаминов, содержится в фитине.

У животных и человека в костях сосредоточено до 90% фосфора, в мышцах — до 10%, в нервной ткани около 1% (в виде неорганических и органических соединений). В мышцах, печени, мозге и других органах фосфор находится в виде фосфатидов и фосфорных эфиров. Фосфор принимает участие в мышечных сокращениях и в построении мышечной и костной ткани.

Академик А. Е. Ферсман назвал фосфор «элементом жизни и мысли». Людям, занимающимся умственным трудом, необходимо потреблять повышенное количество фосфора, чтобы не допустить истощения нервных клеток, которые функционируют с повышенной нагрузкой именно при умственном труде. При недостатке фосфора понижается работоспособность, развивается невроз, нарушается обмен веществ. Недостаток фосфора в организме может быть пополнен употреблением таких овощей и фруктов, как салат, шпинат, щавель, фасоль, морковь, томаты, баклажаны, огурцы, сладкий перец, клубника, абрикосы. Из продуктов животного происхождения наиболее богаты фосфором мясо, мозг, говяжья печень, рыба, яйца, молокопродукты.

22. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IVA (р-ЭЛЕМЕНТЫ)

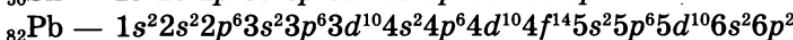
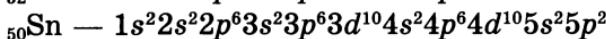
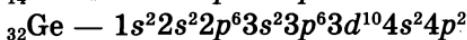
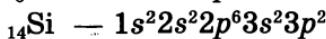
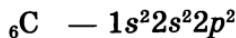
22.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 102

Основные сведения об элементах

Символ элемента	C	Si	Ge	Sn	Pb
Латинское название	Carboneum	Silicium	Germanium	Stannum	Plumbum
Русское название	Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
Год открытия	Известен с древних времен	1825	1886	Известен с древних времен	Известен с древних времен
Автор открытия	—	Й. Берцелиус	К. А. Винклер	—	—
Содержание в земной коре, массовая доля, %	0,35	27,6	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³
Основные природные соединения	В свободном состоянии — алмаз, графит; в связанном — уголь, нефть. CaCO ₃ (известняк), CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ (малахит), MgCO ₃ (магнезит)	SiO ₂ (кремнезем), минералы M[AlSi ₃ O ₈], где M = Na, K, Ba	Ag ₈ GeS ₆ (аргириодит), Cu ₃ (Fe, Ge)S ₄ (германит)	SnO ₂ (касситерит), Cu ₂ FeSnS ₄ (станнин)	PbS (галенит), PbSO ₄ (англезит), PbCO ₃ (перуссит)

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии:



Атомные характеристики

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный (последовательный) номер	6	14	32	50	82
Относительная атомная масса	12,011	28,086	72,610	118,710	207,200
Электронная структура внешнего энергетического уровня	$n\text{z}$ $n\text{p}$ $\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \square$, где n (номер периода) = 2, 3, 4, 5, 6				
Первый потенциал ионизации, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Сродство к электрону, эВ	1,27	1,36	1,74	1,03	1,03
Электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Степени окисления	-4, +2,+4	-4, +2,+4	+2,+4	+2,+4	+2,+4

Углерод и кремний являются типичными неметаллами, германий проявляет свойства металла и неметалла, а олово и свинец — это типичные металлы.

Как видно из табл. 103, все эти элементы являются *p*-элементами. Атомы этих элементов в основном состоянии двухвалентны, а их максимальная валентность равна четырем (при возбужденном состоянии).

22.2. УГЛЕРОД КАК ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 104

Основные свойства, применение

<i>Физические свойства</i>
Алмаз — бесцветное, прозрачное, очень твердое вещество, плохо проводит теплоту и не проводит электрический ток.
Графит — темно-серое непрозрачное вещество с металлическим блеском, проводит электрический ток и теплоту.
Аморфный углерод (древесный уголь, сажа) — продукт неполного сгорания органических веществ.
Карбин — вещество, состоящее из полимерных молекул ($\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$) _n
<i>Химические свойства</i>
Взаимодействие с неметаллами (восстановительные свойства): $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CO}_2 + 393 \text{ кДж}$ (избыток O_2), $2\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CO} - 174 \text{ кДж}$ (недостаток O_2); $\text{C} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_4$, $\text{C} + 2\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CS}_2$ (сероуглерод), $2\text{C} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{C}_2\text{H}_2$ (ацетилен); $\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{t}^\circ} \text{CH}_4$ (метан).
Взаимодействие с металлами (окислительные свойства): $2\text{C} + \text{Ca} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaC}_2$ (карбид кальция), $3\text{C} + 4\text{Al} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Al}_4\text{C}_3$ (карбид алюминия), $\text{C} + \text{W} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{WC}$ (карбид вольфрама).
Взаимодействие со сложными веществами: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{водяной газ}]{\text{t}^\circ} \text{CO} + \text{H}_2$ (действие водяного пара на раскаленный уголь), $\text{C} + 2\text{CuO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cu} + \text{CO}_2$, $\text{C} + \text{ZnO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Zn} + \text{CO}$, $3\text{C} + \text{CaO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaC}_2 + \text{CO}$, $\text{C} + 4\text{HNO}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{C} + 4\text{HNO}_3(\text{р}) \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Области применения</i>
Алмаз используется для обработки твердых материалов, резки стекла, в буровых работах, а также в ювелирном деле.
Графит применяется для изготовления электродов, щеток электромоторов, тиглей для плавки металлов, в производстве карандашей и в составе смазок, работающих при повышенных температурах.
Аморфный углерод — в производстве красок, резины, как адсорбент в противогазах и в медицине.
Карбин интересен как материал для сверхпрочных волокон и как полупроводник.

22.3. СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

Таблица 105

Основные свойства, получение и применение

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения	Области применения
CO — оксид углерода (II), техническое название «генераторный газ», угарный газ			
Газ без цвета и запаха, легче воздуха, мало растворим в воде, растворим в спирте, бензоле; $T_{\text{пл}} = -205,02^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -191,5^{\circ}\text{C}$	<p>Несолеобразующий оксид.</p> $2\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 2\text{CO}_2$ <p>(горение на воздухе и в кислороде),</p> $\text{CO} + \text{CuO} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{Cu} + \text{CO}_2,$ $4\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2,$ $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{t}^{\circ}} \text{CH}_3\text{OH},$ <p>метиловый спирт</p> $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ <p>фосген</p>	<p>В промышленности: в газогенераторах пропусканием воздуха через слой раскаленного угля:</p> $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{CO}_2,$ $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 2\text{CO}$ <p>В лаборатории:</p> $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{H}_2\text{O} +$ <p>муравьиная кислота + CO (в присутствии концентрированной H₂SO₄, которая отнимает воду)</p>	<p>CO + H₂ используется как топливо, в металлургии, для синтеза CH₃OH, COCl₂ и др.; для восстановления некоторых оксидов металлов и получения карбонилов металлов</p>
CO₂ — оксид углерода (IV), угольный ангидрид, углекислый газ			
Газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха. При 20°C и давлении 5,76·10 ⁶ Па превращается в бесцветную жидкость. Твердый CO ₂ — «сухой лед»	<p>CO₂ — кислотный оксид, проявляет все свойства ангидридов:</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3,$ $\text{CO}_2 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{CO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{CaCO}_3;$ $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} 2\text{MgO} + \text{C},$ $\text{CO}_2 + \text{Zn} \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{ZnO} + \text{CO}$	<p>В промышленности:</p> $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{t}^{\circ}} \text{CaO} + \text{CO}_2.$ <p>В лаборатории:</p> $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ <p>(в аппаратуре Киппа)</p>	<p>В огнетушителях, в пищевой промышленности при изготовлении напитков, в газовых лазерах. Твердый CO₂ («сухой лед») — хладоагент</p>

Продолжение табл. 105

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения	Области применения
H₂CO₃ — угольная кислота			
Бесцветная жидкость	<p>Непрочное соединение; в водном растворе CO₂ существует равновесие:</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ <p>Взаимодействует только с оксидами и гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов:</p> $\text{BaO} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Растворение CO₂ в воде:</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	Применяется в виде солей, а также присутствует в газированных напитках
Соли угольной кислоты: CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ — карбонаты; Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂ , NaHCO ₃ — гидрокарбонаты			
Твердые кристаллические вещества	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2,$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow,$ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	<p>Взаимодействие CO₂ со щелочами:</p> $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O},$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	CaCO ₃ и MgCO ₃ — в металлургии и строительстве, в сельском хозяйстве. NaHCO ₃ — в медицине и пищевой промышленности

22.4. КРЕМНИЙ КАК ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Таблица 106

Основные свойства, получение и применение

Физические свойства	
Образует две аллотропические формы: кристаллический и аморфный кремний.	
Кристаллический кремний имеет серо-стальной цвет и металлический блеск; $\rho = 2420 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{\text{пл.}} = 1420^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2600^\circ\text{C}$.	
Обладает полупроводниковыми свойствами	
Химические свойства	
$\text{Si} + 2\text{Mg} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Mg}_2\text{Si}$, силицид магния	
$\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiCl}_4$ (тетрахлорид кремния), $\text{Si} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$, $\text{Si} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{SiBr}_4$, $\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiO}_2 + 861 \text{ кДж}$, $\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiC}$ (карбид кремния) $\text{Si} + 2\text{S} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiS}_2$ (сульфид кремния (IV)), $\text{Si} + 2\text{FeO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$, $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$	
Способы получения	
В промышленности: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CO} + \text{Si}$.	
Более чистый кремний получают так: $2\text{Zn} + \text{SiCl}_4 \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$.	
Кремний, полученный по этой реакции, используют как полупроводник.	
В лаборатории: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{MgO} + \text{Si}$, $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CO} + \text{Si}$, $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	
Области применения	
В металлургии в качестве добавки к стали для улучшения ее свойств и в производстве сплавов. В электронике полупроводниковый кремний используют для изготовления диодов, транзисторов, высоковольтных тиристоров и др.	

22.5. СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Таблица 107

Свойства, получение и применение бескислородных соединений кремния

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения	Области применения
SiH₄ — силан			
Бесцветный газ с характерным запахом, высокотоксичный	Химически активнее углеводородов: $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4 \uparrow$	—
SiC — карбид кремния (карборунд)			
Бесцветные кристаллы (чистое вещество). Кристаллы от темносерого до черного цвета (технический SiC) высокой твердости	$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$. Устойчив к действию минеральных кислот (кроме концентрированных HF и HNO ₃)	1. $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiC} + 2\text{CO} \uparrow + 527 \text{ кДж}$ 2. Пиролиз кремнийорганических соединений CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ и др.	В абразивной промышленности, в полупроводниковой технике, как компонент оgneупоров
SiCl₄ — тетрахлорид кремния (четыреххлористый кремний)			
Бесцветная летучая жидкость	$\text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 4\text{HCl}$	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2\text{CO} \uparrow$	В производстве кремния высокой чистоты

Из бескислородных соединений кремния наиболее важными являются карбид (SiC) и нитрид (Si_3N_4) кремния. Эти соединения в последние годы нашли широкое применение при изготовлении на их основе деталей для сельскохозяйственного, нефтяного и химического машиностроения. Кроме того, изделия на основе нитрида кремния (нитридная керамика) применяют в газотурбинных двигателях для изготовления таких деталей, как форкамеры, пальцы толкателя, крыльчатки турбокомпрессора и др.

**Основные свойства, получение и применение
кислородных соединений кремния**

<i>Физические свойства</i>	<i>Химические свойства</i>	<i>Способы получения</i>	<i>Области применения</i>
SiO — оксид кремния (II),monoоксид кремния			
Твердое вещество желтово-коричневого цвета	Несолеобразующий оксид. $\text{SiO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\uparrow$	$\text{SiO}_2 + \text{Si} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{SiO},$ $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 3\text{SiO} + \text{CO}\uparrow$	В металлургии как восстановитель железа из руды
SiO₂ — оксид кремния (IV), кремнезем, кремниевый ангидрид, диоксид кремния			
Бесцветное твердое вещество, нерастворимое в воде и кислотах (кроме HF)	Кислотный оксид, обладает всеми свойствами кислотных оксидов: $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CaSiO}_3$, силикат кальция $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow,$ $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow,$ $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	1. $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ 2. Выращивание монокристаллов SiO_2 из расплава SiO_2 3. Разложение паров SiCl_4 в парах H_2O при $T = 1100-1400^\circ\text{C}$	В оптике (чистый SiO_2); для изготовления химической посуды и деталей в химической промышленности
$m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — кремниевые кислоты: H_2SiO_3 — метакремниевая, H_4SiO_4 — ортокремниевая, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — дикремниевая			
Прозрачная студенистая масса, при высыхании которой образуется силикагель SiO_2	H_2SiO_3 — слабая (слабее угольной) малоустойчивая двухосновная кислота, нерастворимая в воде, растворяется только в щелочах: $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O},$ $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow,$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$	В производстве стекла, керамики. Силикагель — поглотитель паров и газов в промышленных аппаратах

Физические свойства	Химические свойства	Способы получения	Области применения
Соли кремниевых кислот:			
	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — силикат кальция, $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ — полевой шпат, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — каолин (глина), K_2SiO_3 — силикат калия, Na_2SiO_3 — силикат натрия		
Твердые кристаллические вещества	<p>Выветривание полевого шпата:</p> $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \underbrace{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}_{\text{каолин}} + 4\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t^\circ]{\text{ }} \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>В воде растворяются только силикаты щелочных металлов.</p>	$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow[t^\circ]{\text{ }} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow[t^\circ]{\text{ }} \text{CaSiO}_3,$ $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow[t^\circ]{\text{ }} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	<p>Водные растворы K_2SiO_3 и Na_2SiO_3 используются для изготовления кислотоупорного цемента и бетона, замазок, в строительном деле.</p> <p>Цемент получают прокаливанием смеси глины, известняка и кремнезема, используют для изготовления бетона</p>
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ — оконное стекло			
Прозрачное аморфное тело (переохлажденная жидкость)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{сода известняк кремнезем}]{t^\circ} \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$ $(t^\circ \approx 1400^\circ\text{C}).$ <p>Добавки CrO_3, Fe_2O_3, Ag (в коллоидном состоянии), Ce_2O_3 придают стеклу желтую окраску; Cr_2O_3, CuO, Pr_2O_3 — зеленую; CoO — синюю; NiO, Mn_2O_3, Nd_2O_3 — фиолетовую; MnO, Se, Er_2O_3 — розовую; MnO_2 — красно-лиловую</p>	Стекло применяют в строительной индустрии, химии, быту	

22.6. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

Соединения углерода являются основой растительных и животных организмов (~45% углерода содержится в растениях и ~26% — в животных организмах).

Характерные биологические свойства проявляют оксид углерода (II) и оксид углерода (IV). Оксид углерода (II) CO — очень токсичный газ, так как он прочно соединяется с гемоглобином крови и лишает гемоглобин возможности переносить кислород от легких к капиллярам. При вдыхании CO человек может получить отравление, возможен даже смертельный исход. Оксид углерода (IV) CO₂ особенно важен для растительных организмов. В клетках растений (особенно в листьях) в присутствии хлорофилла и под действием солнечной энергии происходит фотосинтез глюкозы из углекислого газа и воды с выделением кислорода (см. раздел 1.21, с. 24).

В результате фотосинтеза растения ежегодно связывают до 150 млрд тонн углерода и 25 млрд тонн водорода и выделяют в атмосферу до 400 млрд т кислорода. Ученые установили, что растения получают около 25% CO₂ через корневую систему из растворенных в почве карбонатов.

Кремний растения используют для построения покровных тканей; содержащийся в растениях кремний, пропитывая клеточные стенки, делает их более твердыми и устойчивыми к повреждениям насекомыми, предохраняет их от проникновения грибной инфекции. Кремний находится почти во всех тканях животных и человека, особенно им богаты поджелудочная железа, печень, волосы, шерсть, кожа, кости, зубы, хрящи. У туберкулезных больных в костях, зубах и хрящах кремния значительно меньше, чем у здоровых людей. При таких заболеваниях, как экзема, чешуйчатый лишай, болезнь Боткина, отмечается уменьшение содержания кремния в крови, а при поражении толстой кишки — наоборот, увеличение его содержания в крови.

23. ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ

Экология — наука об отношении биологических сообществ между собой и с окружающей средой. Промышленная экология — наука о взаимосвязи объектов хозяйственной деятельности человека с окружающей средой.

С развитием химической промышленности, металлургии и других производств в окружающую среду попадают вредные для живой природы вещества, которые нарушают природное экологическое равновесие. Сегодня существует проблема защиты окружающей среды от химического загрязнения, а это требует ускорения развития промышленной экологии, которое немыслимо без участия в этом химии, играющей двоякую роль в жизни человеческого общества: с одной стороны, отходы химических производств загрязняют природу, а с другой — благодаря знаниям химии удается путем соответствующих химических реакций устраниить выделение в окружающую среду вредных для живой природы веществ. В качестве примеров кратко рассмотрим виды и контроль загрязнений воздуха и природных водных ресурсов.

23.1. ВОЗДУХ, КОТОРЫМ МЫ ДЫШИМ. ВИДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУХА И ПУТИ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Состав сухого воздуха и основные источники его загрязнений приведены в табл. 109–114.

Таблица 109

Состав сухого воздуха

<i>Компонент</i>	<i>Среднее содержание, об. %</i>
N ₂	78,09
O ₂	20,95
Ar	0,93
CO ₂	0,03
Ne	0,0018
He	0,0005
CH ₄ , Kr, N ₂ O, H ₂ , Xe, NO ₂ , O ₃ , NH ₃ *	—

* В порядке убывания их содержания в воздухе.

Таблица 110

Типичные соединения-загрязнители городского воздуха

<i>Соединения</i>	<i>Содержание, %</i>
Оксид углерода (II) CO	48,5
Оксиды азота NO _x	15,0
Оксиды серы SO _x	14,9
Твердые частицы	13,7
Углеводороды C _x H _y	8,0

Таблица 111

**Основные источники загрязнений воздуха
в типичной городской атмосфере (по данным
национального управления США по загрязнению воздуха)**

<i>Источник загрязнения</i>	<i>Относительная интенсивность, %</i>
Транспорт	44
Отопление	20
Промышленность	14
Сжигание мусора	5
Прочие	17

Таблица 112

Источники появления диоксида серы SO_2 в атмосфере

<i>Источник</i>	<i>Относительная интенсивность, %</i>
Сжигание угля	63
Производственные процессы	22
Сжигание нефти	14
Сжигание бензина	0,7

Таблица 113

Состав автомобильных выхлопных газов

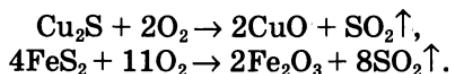
<i>Соединение</i>	<i>Количество загрязнений, выделяемых при различных условиях</i>		
	<i>Холостой ход двигателя</i>	<i>Низкая скорость</i>	<i>Высокая скорость</i>
NO_x	0~50 млн^{-1} *	1000 млн^{-1}	4000 млн^{-1}
CO	3~10 об. %	3~8 об. %	1~5 об. %
C_xH_y (углеводороды)	300~800 млн^{-1}	200~500 млн^{-1}	100~300 млн^{-1}
CO_2	6,5~8,0 об. %	7~11 об. %	12~13 об. %

* $\text{млн}^{-1} = \text{мг}/\text{л.}$

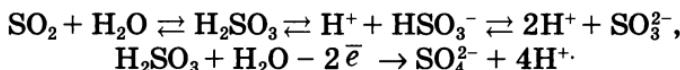
Компоненты газовых выбросов основных производств химической промышленности

<i>Производство</i>	<i>Соединения, выбрасываемые в атмосферу</i>
Кислот:	
азотной	NO, NO ₂ , NH ₃
серной:	
нитрозный способ	Fe ₂ O ₃ (пыль), NO, NO ₂ , SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄
контактный способ	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , Fe ₂ O ₃ (пыль)
соляной	HCl, Cl ₂
щавелевой	NO, NO ₂ , C ₂ H ₂ O ₄ (пыль)
сульфаминовой	NH ₃ , NH(SO ₃ NH ₄) ₂ , H ₂ SO ₄
фосфорной и фосфора	P ₂ O ₅ , H ₃ PO ₄ , HF, Ca ₅ F(PO ₃) ₂ (пыль)
Удобрений:	
Суперфосфата	NO, NO ₂ , NH ₃ , HF, H ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , HNO ₃ , пыль удобрений
Жидкого хлора	H ₂ SO ₄ , HF, пыль суперфосфата
Хлорной извести	HCl, Cl ₂ , Hg
Полихлорвиниловой смолы	Cl ₂ , CaCl ₂ (пыль)
Электролиз	Hg, HgCl ₂ , NH ₃
	NaCl, Cl ₂ , NaOH
Ацетона	CH ₃ CHO, (CH ₃) ₂ CO
Аммиака	NH ₃ , CO
Метанола	CH ₃ OH, CO
Капролактама	NO, NO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, CO
Катализаторов	NO, NO ₂ , пыль катализаторов
Искусственных волокон	H ₂ S, CS ₂
Пресс-порошков	C ₆ H ₅ OH, CH ₂ O, CH ₃ OH, пыль порошков и смолы
Фенолформальдегидных смол	C ₆ H ₅ OH, CH ₂ O
Аbrasивных материалов и инструментов и машиностроительной керамики	Аbrasивная пыль Al ₂ O ₃ , SiC, SiO ₂ , BN, ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , B ₄ C; газы CO, CO ₂ , SO ₂ ; фенол, формальдегид, фурфурол, ксилол

Антропогенные суммарные выбросы SO_2 в мире составляют около $150 \cdot 10^6$ тонн/год, и основная его масса (до 70%) выбрасывается с дымовыми газами топливно-энергетических установок, работающих на угле и мазуте с большим содержанием серы, а также предприятиями цветной и черной металлургии (до 15%) при переработке сульфидных руд:



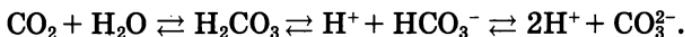
Выбрасываемый в атмосферу сернистый газ является причиной возникновения кислотных дождей, поскольку SO_2 взаимодействует с атмосферной влагой и создает кислотную среду:



Аналогичным образом газы NO_x , выбрасываемые промышленными предприятиями и автотранспортом, заражают атмосферу и вызывают выпадение кислотных дождей, содержащих азотную кислоту.

В промышленных районах 60% кислотных дождей дает серная кислота, 30% — азотная, 5% — соляная и 2% — углекислый газ.

В районах, удаленных от промышленных объектов, доля CO_2 в создании кислой среды атмосферных осадков составляет 80% за счет обратимого взаимодействия его с водой:



На территории СНГ отмечается уменьшение кислотности (рост pH) выпадающих осадков с запада на восток. Согласно данным станций контроля кислотности осадков, приведенным на рис. 43, прослеживаются две основные тенденции пространственного распределения кислотности выпадающих осадков в СНГ: 1) отмечается рост pH в на-

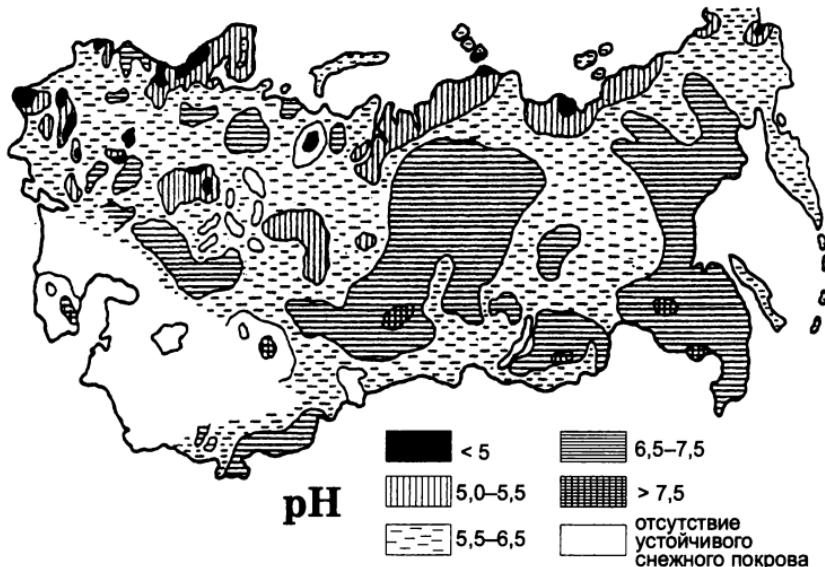


Рис. 43

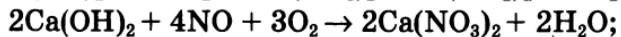
Распределение pH в снежном покрове на территории СССР по данным 1988 г.

правлении с запада на восток с некоторым отклонением, связанным с влиянием промышленных центров и рельефа местности; 2) к северу и югу кислотность осадков в целом уменьшается. Наиболее кислые осадки выпадают в холодный период года и особенно в феврале–марте.

Таким образом, в воздух, которым мы дышим, попадает много вредных веществ, среди которых немалую опасность представляют оксиды азота (NO_x), катализирующие (ускоряющие) процесс разложения озонового слоя в стратосфере, и сернистый газ (SO_2), выбрасываемые в окружающую среду в составе дымовых газов.

Очистить дымовые газы от оксидов азота и сернистого газа помогает химия. Так, для очистки газов от NO_x применяют:

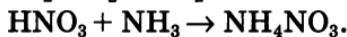
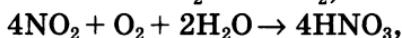
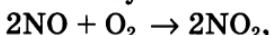
1) связывание NO_x гидроксидом кальция:



2) каталитическое селективное восстановление NO_x аммиаком:

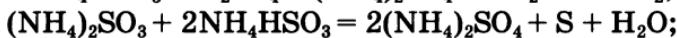
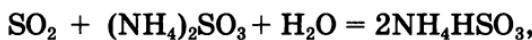


3) окисление до азотной кислоты с получением в конечном итоге NH_4NO_3 , используемого как удобрение:

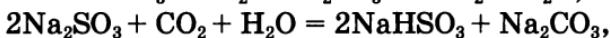
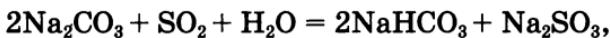


Очистка дымовых газов от SO_2 может осуществляться тремя способами:

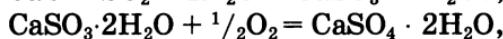
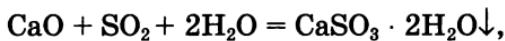
1) аммиачным методом, основанным на протекании реакций



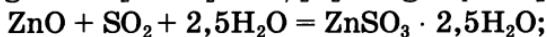
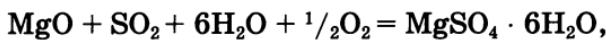
2) методом нейтрализации, основу которого составляют реакции



или

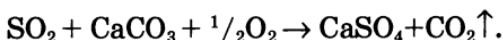


либо



3) каталитическим методом, основанным на окислении SO_2 в присутствии катализатора и получении H_2SO_4 .

Может использоваться и такой способ:



23.2. ВОДА КАК ОДИН ИЗ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ

Приведем некоторые сведения о запасах и потреблении пресных вод согласно данным работы И. А. Шикломанова*:

Мировые запасы пресной воды	$34\ 980 \cdot 10^3$ км ³
Ежегодно возобновляемые запасы (годовой сток рек)	46 800 км ³ /год
Полное мировое потребление воды	4130 км ³ /год
Безвозвратное мировое потребление воды	2360 км ³ /год
Запасы пресной воды на территории России	$> 2 \cdot 10^6$ км ³
Ежегодно возобновляемые водные ресурсы в России	4270 км ³ /год
Средняя обеспеченность водой речного стока на одного жителя России	~ 31 000 м ³ /год

По данным Института мировых ресурсов, для человеческой деятельности доступно около 9000 км³ пресной воды. Этого объема достаточно для обеспечения водой 20 млрд человек в год. Однако потребление воды с каждым годом растет (рис. 44). Среднее суточное потребление воды в городе составляет от 30 до 400 л на одного человека (Нью-Йорк — 600 л/сутки, Москва — 560, Лондон — 260, Минск — 320). Из всего объема потребляемой городской воды 50% идет на хозяйствственные нужды и для питания; 30% — на производственные нужды и 20% — на коммунально-бытовые.

При прохождении через весь гидрологический цикл, слагаемый из трех основных потоков — осадков, испарения и влагопереноса (рис. 45), вода загрязняется как природными компонентами, так и отходами человеческой деятельности, поскольку основная часть используемой в промышленности воды возвращается в естественные водоемы в виде стоков, загрязненных примесями различных соединений, в том числе и токсичных. Особую опасность представляют сточные воды химических и нефтехимических предприятий. Доля промышленности в загрязнении поверхностных природных вод составляет 70–80%.

* Шикломанов И. А. Исследование водных ресурсов суши: итоги, проблемы, перспективы. Л.: Гидрометеоиздат, 1988.

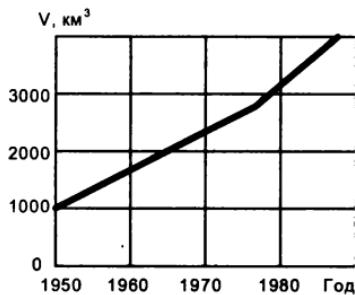


Рис. 44
Рост потребления объема воды (V , км³), используемой
человечеством начиная с 1950 г.

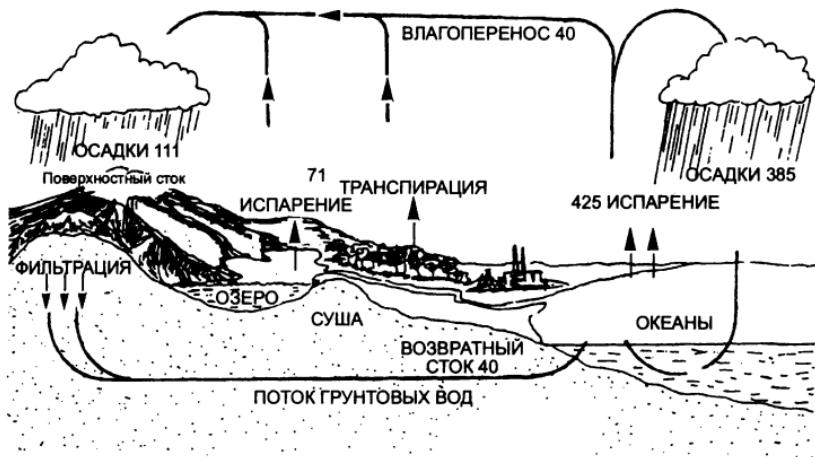


Рис. 45
Гидрологический цикл, включающий три основных потока:
осадки, испарение и влагоперенос

Цифры на рисунке — объемы воды в км³/год.

В табл. 115 и 116 приведены основные типы и допустимые пределы загрязнений воды различными вредными для живой природы веществами. При превышении допустимых концентраций загрязнений сточные воды должны подвергаться очистке.

**Типы загрязнений воды
(по данным службы здравоохранения США)**

<i>Вещества, для окисления которых необходим кислород</i>	
Возбудитель инфекции	Бактерии и вирусы (сточные воды, отходы животного происхождения)
Питательные вещества для растений	Нитраты и фосфаты (удобрения, промышленные отходы)
Органические соединения	Детергенты, инсектициды, гербициды, сточные воды
<i>Другие типы загрязнений</i>	
Минералы и химикаты	Кислоты, основания и соли (шахтные воды, неорганические промышленные отходы)
Осадки	Ил (продукты эрозии почвы)
Радиоактивные вещества	Радиоактивные изотопы, получаемые в процессе добычи или изготовления радиоактивных веществ
Тепловое загрязнение	Теплосброс (оставшаяся вода из паровых турбин электростанций)

В обычных условиях жизнь растений и животных в воде (морских водорослей и бактерий, рыб и других обитателей водных бассейнов) возможна только при достаточном количестве растворенного в ней кислорода. Совершенно ясно, что многочисленные сбросы необработанных промышленных и канализационных отходов в естественные водные источники (ручьи или реки) приводят к снижению количества растворенного в них кислорода до уровня, исключающего поддержание жизни в воде. Отсюда возникает необходимость очистки сточных вод, загрязненных бытовыми (хозяйственными и фекальными) и производственными (промышленными) отходами. К сточным водам также относят и атмосферные воды, удаляемые, как и загрязненные воды, с территории населенных мест различными системами канализации.

**Допустимые пределы загрязнения воды
различными веществами, рекомендуемые службой
здравоохранения США (1962 год)**

Загрязняющий агент	Концентрация, млн^{-1}	Эффект, вызываемый загрязнением
As (в любых видах)	0,01	Накапливаясь в организме, оказывает общее токсичное действие
Cu (в любых видах)	1,0	В высоких концентрациях нарушает функцию печени.* Используется для ограничения роста водорослей
Pb (в любых видах)	0,05	Накапливаясь в организме, оказывает общее токсичное действие; подавляет функцию костного мозга
Zn (в любых видах)	5,0	Является необходимым для организма элементом**
CN ⁻	0,01	Вызывает отравление со смертельным исходом при концентрации 1 млн^{-1}
	45,0	Вызывает заболевание крови (метгемоглобинемию) у детей
F ⁻	< 1,0	При концентрации выше 1,2 млн^{-1} разрушает зубную эмаль***

* Является необходимым для организма элементом (1 мг/сутки).

** Цинк в пределах указанной концентрации необходим организму, поскольку он входит в состав гормона инсулина, который регулирует уровень сахара в крови.

*** Используется для профилактики кариеса зубов.

23.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Очень ценное свойство природных вод — их способность к самоочищению, являющаяся результатом взаимосвязанных физико-химических и биохимических процессов (реакции гидролиза, адсорбции, нейтрализации, ионного обмена и др.). Например, ионы меди Cu^{2+} в присутствии растворимого CO_2 образуют осадок основной соли: $2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+$; ионы CN^- окисляются кислородом воздуха с образованием цианатов: $2\text{CN}^- + \text{O}_2 = 2\text{CNO}^-$.

При участии анаэробных бактерий остатки животных и растительных организмов окисляются с образованием CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Но наряду с этими процессами при избытке загрязнений (особенно органическими веществами) в качестве продуктов разложения образуются такие вредные вещества, как H_2S , NH_3 , RH_3 , CH_4 , которые могут привести к массовой гибели обитателей водоемов. Особенno это опасно для грунтовых вод.

При небольшом загрязнении рек и озер восстановление качества их вод возможно за счет естественных процессов самоочищения, что является невозможным для грунтовых вод, лишенных непосредственного контакта с атмосферным кислородом, который необходим для функционирования микроорганизмов.

Ликвидация загрязнений водного бассейна промышленными стоками может быть осуществлена путем создания замкнутых водооборотных циклов, в которых происходит периодическая очистка воды.

Очистка сточных вод включает три последовательные стадии. Первичная стадия — отфильтровывание твердых примесей, песка и ила и хлорирование воды для обезвреживания находящихся в ней инфекционных бактерий. При хлорировании (добавлении хлора в воду) между водой и хлором протекает реакция диспропорционирования: $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$. Слабая кислота HClO медленно разлагается, выделяя кислород: $2\text{HClO} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$.

Окислительная способность HClO очень высокая (выше, чем у MnO_4^-), и этим объясняется ее воздействие на бактерии и вирусы, лишающее их опасных свойств. В канализационные воды в зависимости от степени их загрязненности добавляют от 2 до 5 мг/л Cl_2 . Хлор также добавляют и в воду плавательных бассейнов. В последнее время хлорирование воды заменяется применением озона (O_3) и пероксида водорода (H_2O_2), поскольку основными продуктами протекающих в этом случае химических реакций являются такие безвредные вещества, как H_2O , CO_2 , O_2 , в то время как при хлорировании могут образовываться хлоруглеводороды, вредные для здоровья человека.

Вторичная очистка — медленная фильтрация либо аэрация, при этом сточные воды просачиваются через слой гравия, в котором находятся бактерии, разлагающие 75% содержащихся в воде органических веществ. Обезвреженные таким образом сточные воды обогащают воздухом и дают им отстояться для удаления осажддающихся примесей. Этот метод обладает 90%-ной эффективностью.

Третичная очистка воды связана с удалением из нее остатков органических веществ и ионов и зависит от конкретного характера сточных вод. В некоторых случаях для третичной очистки используют фильтры из активированного древесного угля, а для осаждения ионов PO_4^{3-} — гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Возможно также применение электродиализа.

В настоящее время кроме биологического разработаны химические, сорбционные, электрохимические, радиационно-химические методы очистки сточных вод. Однако водоочистительные технологии все время усовершенствуются и, соответственно, дорожают. Поэтому наиболее перспективными являются проекты, предотвращающие попадание загрязнений в водоемы. К числу таких проектов относится создание безотходных технологий. Примером может служить разработанная в Санкт-Петербургском технологическом институте безотходная технология производства серной кислоты.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	группы													
		A	I	V	A	II	V	B	III	A	V	IV	A	V	V
1	1	(H)													
2	2	Li 3 ЛИТИЙ 6,941	Be 4 БЕРИЛЛИЙ 9,01218					B 5 БОР 10,81		C 6 УГЛЕРОД 12,011		N 7 АЗОТ 14.0067			
3	3	Na 11 НАТРИЙ 22,98977	Mg 12 МАГНИЙ 24,305					Al 13 АЛЮМИНИЙ 26,98154		Si 14 КРЕМНИЙ 28,0855		P 15 ФОСФОР 30,97376			
4	4	K 19 КАЛИЙ 39,0983	Ca 20 КАЛЬЦИЙ 40,08					Sc 21 СКАНДИЙ 44,9559		Ti 22 ТИТАН 47,90		V 23 ВАНАДИЙ 50,9414			
	5	Cu 29 МЕДЬ 63,546	Zn 30 ЦИНК 65,38					Ga 31 ГАЛЛИЙ 69,72		Ge 32 ГЕРМАНИЙ 72,59		As 33 МЫШЬЯК 74,9216			
5	6	Rb 37 РУБИДИЙ 85,4678	Sr 38 СТРОНЦИЙ 87,62					Y 39 ИТТРИЙ 88,9059		Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22		Nb 41 НИОБИЙ 92,9064			
	7	Ag 47 СЕРЕБРО 107,868	Cd 48 КАДМИЙ 112,41					In 49 ИНДИЙ 114,82		Sn 50 ОЛОВО 118,69		Sb 51 СУРЬМА 121,75			
6	8	Cs 55 ЦЕЗИЙ 132,9054	Ba 56 БАРИЙ 137,33					La 57 ЛАНТАН 138,9055	★	Hf 72 ГАФНИЙ 178,49		Ta 73 ТАНТАЛ 180,9479			
	9	Au 79 ЗОЛОТО 196,9665	Hg 80 РТУТЬ 200,59					Tl 81 ТАЛЛИЙ 204,37		Pb 82 СВИНЦ 207,2		Bi 83 ВИСМУТ 208,9804			
7	10	Fr 87 ФРАНЦИЙ [223]	Ra 88 РАДИЙ 226,0254					Ac 89 АКТИНИЙ [227]	★	Ku 104 КУРЧАТОВИЙ [261]		Ns 105 НИЛЬСБОРИЙ [187]			

★ лантан

Ce 58 ЦЕРИЙ 140,12	Pr 59 ПРАЗЕОДИМ 140,9077	Nd 60 НЕОДИМ 144,24	Pm 61 ПРОМЕТИЙ [145]	Sm 62 САМАРИЙ 150,4	Eu 63 ЕВРОПИЙ 151,96	Gd 64 ГАДОЛИНИЙ 157,25
--------------------------	--------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------

★★ акти

Th 90 ТОРИЙ 232,0381	Pa 91 ПРОТАКТИНИЙ 231,0359	U 92 УРАН 238,029	Np 93 НЕПТУНИЙ 237,0482	Pu 94 ПЛУТОНИЙ [244]	Am 95 АМЕРИЦИЙ [243]	Cm 96 КОРИЙ [247]
----------------------------	----------------------------------	-------------------------	-------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (короткая форма)

элементов

НОИДЫ

Tb тербий 158.9254	65 ² 27 18 16	Dy диспрозий 162.50	66 ² 28 18 16	No гольмий 164.9304	67 ² 29 18 16	Eg эрбий 167.26	68 ² 30 18 16	Tm тулий 168.9342	69 ² 31 18 16	Yb иттербий 173.04	70 ² 32 18 16	Lu лютений 174.97	71 ² 32 18 16
--	-----------------------------------	---	-----------------------------------	---	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	--	-----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------

НОИДЫ

Bk	97 ₆ 26 BERKLIP [247]	Cf	98 ₆ 26 КАЛИФОРНИЙ [251]	Es	99 ₆ 26 ЭИНШТЕЙНИЙ [254]	Fm	100 ₆ 30 ФЕРМИЙ [257]	Md	101 ₆ 31 МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	(No)	102 ₆ 32 (НОБЕЛИЙ) [255]	(Lr)	103 ₆ 32 (ЛОРЕНЦИЙ) [256]
-----------	---	-----------	--	-----------	--	-----------	---	-----------	---	-------------	--	-------------	---

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Период	Группы							
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B
1	H ¹							
2	Li ³	Be ⁴						
3	Na ¹¹	Mg ¹²						
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ¹⁸	Ni ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶ Co ²⁷
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴ Rd ⁴⁵
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La *	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶ Ir ⁷⁷
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac **	Ku ¹⁰⁴				
	s-элементы		←	d-элементы	→			

* Лантаноиды

Se ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	--

** Актиноиды

Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Gm ⁹⁶	
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	--

Особенности длиннопериодного варианта таблицы:

1. Вся совокупность элементов разделяется на s-, p-, d- и f-элементы.

2. s-элементы образуют два вертикальных столбца — группы I A и II A, p-элементы — шесть групп — III A–VIII A; d-элементы — десять вертикальных столбцов; f-элементы — четырнадцать.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (длинная форма)

Группы								
VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
							(H ¹)	He ²
			B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
			Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
d-элементы			p-элементы					

(f-элементы)

Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

(f-элементы)

Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³
------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

3. Неметаллы образуют «треугольник» из s- и p-элементов. Элементы B, Si, As, Te и At, которые лежат на диагональной границе треугольника, называют полуметаллами из-за их двойственных (металлических и неметаллических свойств).

ТАВЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H
PO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P

P — растворимое вещество;

M — малорастворимое вещество;

ОСНОВАНИЙ И КИСЛОТ В ВОДЕ

Zn ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
H	H	H	-	H	H	H	H	H
P	P	P	P	P	P	P	P	P
P	P	P	P	M	P	P	P	P
H	H	H	H	H	H	H	-	-
M	H	-	-	H	M	-	-	-
P	P	P	P	H	P	P	P	P
-	-	-	-	H	H	-	-	-
H	H	-	-	H	H	-	-	-
H	H	H	H	H	H	H	H	H
P	P	P	P	P	P	P	P	P

H — нерастворимое в воде вещество;

(-) — вещество разлагается в воде или не существует.

Латинский и греческий алфавиты

Латинский алфавит

<i>пропис- ные</i>	<i>строч- ные</i>	<i>название</i>
A	a	а
B	b	бэ
C	c	цэ
D	d	дэ
E	e	Э
F	f	эф
G	g	гэ (же)
H	h	ха (аш)
I	i	и
J	j	йот (жи)
K	k	ка
L	l	эль
M	m	эм
N	n	эн
O	o	о
P	p	пэ
Q	q	ку
R	r	эр
S	s	эс
T	t	тэ
U	u	у
V	v	вэ
W	w	дубль вэ
X	x	икс
Y	y	игрек
Z	z	зэт

Греческий алфавит

<i>пропис- ные</i>	<i>строч- ные</i>	<i>название</i>
Α	α	а льфа
Β	β	бета
Γ	γ	га мма
Δ	δ	де льта
Ε	ε	эпцило н
Ζ	ζ	дзе та
Η	η	эта
Θ	θ	те та
Ι	ι	ио та
Κ	κ	ка ппа
Λ	λ	ла мбда
Μ	μ	ми (мю)
Ν	ν	ни (ню)
Ξ	ξ	кси
Ο	ο	о микрон
Π	π	пи
Ρ	ρ	ро
Σ	σ	си гма
Τ	τ	та'у
Υ	υ	и псилон
Φ	φ	фи
Χ	χ	хи
Ψ	ψ	пси
Ω	ω	омега