



С. А. Пузаков  
Н. В. Машнина  
В. А. Попков

# ХИМИЯ

# 11



УГЛУБЛЁННЫЙ  
УРОВЕНЬ

С. А. Пузаков  
Н. В. Машнина  
В. А. Попков

# ХИМИЯ

# 11

## КЛАСС

Учебное пособие  
для общеобразовательных  
организаций

*Углублённый уровень*

Москва  
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»  
2018



УДК 373.167.1:54  
ББК 24.1я72  
П88

12+

Получены положительные экспертные заключения по результатам  
научной (заключение РАО № 1180 от 28.11.2016),  
педагогической (заключение РАО № 1071 от 21.11.2016)  
и общественной (заключение РКС № 556-ОЭ от 19.12.2016) экспертиз.

**Пузаков С. А.**

**П88** Химия. 11 класс : учеб. пособие для общеобразоват. организаций : углубл. уровень / С. А. Пузаков, Н. В. Машнина, В. А. Попков. — М. : Просвещение, 2018. — 320 с. : ил. — ISBN 978-5-09-053034-7.

Учебное пособие углублённого уровня включает основные сведения о строении атома, химической связи, межмолекулярных взаимодействиях, термодинамике, кинетике и стехиометрии химических реакций, классификации и свойствах важнейших неорганических веществ. Особое внимание уделено медико-биологическому значению химических процессов, химических элементов и их соединений. Вопросы и задания, содержащиеся в пособии, а также рекомендованные электронные ресурсы позволят учащимся подготовиться к Единому государственному экзамену по химии. Учебное пособие написано в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта среднего общего образования.

УДК 373.167.1:54  
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-09-053034-7

© Издательство «Просвещение», 2018  
© Художественное оформление.  
Издательство «Просвещение», 2018  
Все права защищены

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии для 11 класса рассмотрены основные вопросы неорганической и общей химии. Напоминаем вам, как работать с пособием.

Большинство параграфов содержит определения, на которых строится изложение курса. Если в тексте вы встретитесь с неизвестными вам научными терминами, в том числе медицинскими, обратитесь к энциклопедическим словарям или интернет-ресурсам.

Разделы, отмеченные звёздочкой (\*), содержат дополнительный материал медико-биологического направления.

После каждого параграфа, кроме последнего, даны задачи, упражнения и тесты, выполнение которых предусмотрено в тетради.

Ответы к задачам необходимо округлять до трёх значащих цифр, если только ответ не является целым числом. Напомним, что значащими считаются все цифры числа, начиная с первой левой, отличной от нуля. В каждом из следующих чисел содержатся по три значащие цифры: 555; 5,55; 0,555 и 0,00555. При расчёте молярных масс атомные массы всех элементов, кроме хлора (35,5), округляются до целых чисел. При раздельном выполнении вычислений, т. е. по действиям, на промежуточных этапах следует оставлять четыре значащие цифры.

Задания, предусматривающие работу в коллективе (групповую работу), бывают двух типов. Первый — обсуждение проблемы, при котором свою точку зрения высказывают двое-трое учащихся, а учитель подводит итог. При втором типе групповой работы класс делится на малые группы (по 5—6 учащихся). Один из наиболее подготовленных учащихся исполняет роль ведущего. Все группы работают над одним и тем же заданием. Ведущий корректирует при необходимости работу групп и подводит итог. Результаты оценивает преподаватель.

В учебном пособии предложены также темы проектов по химии и даны рекомендации к их выполнению.

В разделе «Практикум» помещены лабораторные опыты и практические работы, которые помогут усвоить теоретический материал. При недостатке оборудования и реактивов в школьной лаборатории можно обратиться на кафедры вузов, находящихся в партнёрских отношениях со школой, или воспользоваться электронными ресурсами.

Химию невозможно изучать в отрыве от других естественно-научных дисциплин, в первую очередь от физики и биологии. Межпредметные связи в тексте обозначены следующим образом:



*Желаем вам успешного усвоения курса!*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

## § 1. Строение атома

## 1.1. Общие представления

Термин «атом» (от греч. *atomos* — неделимый) для мельчайшей неделимой частицы вещества был впервые предложен греческим философом Демокритом примерно в 400 г. до н. э. Его гипотеза не использовалась для описания явлений окружающего мира ни ранними естествоиспытателями, ни алхимиками, ни химиками вплоть до конца XVIII в. Совокупность накопленных к этому времени знаний потребовала объяснения их на качественно новом уровне, что привело английского учёного Д. Дальтона в 1808 г. к формулированию атомистической теории строения вещества. Понадобилось чуть меньше 100 лет после принятия этой теории, чтобы на границе XIX и XX вв. учёные сначала предположили, а затем доказали сложное строение атома. Оказалось, что атомы состоят из более мелких частиц.

В настоящее время принято следующее определение термина «атом»:

**Атом** — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и взаимодействующих с ним отрицательно заряженных электронов.

Термин «электрон» произошёл от греческого слова *elektron* — янтарь, вещество, легко электризующееся при трении.

Параметры фундаментальных частиц представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Абсолютные и относительные значения масс и зарядов частиц,  
из которых состоит атом

Частица	Масса, кг	Массовое число	Заряд, Кл	Относительный заряд
Протон	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0	0
Электрон	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1



Массу атомов составляют в основном протоны и нейтроны, причём эта масса сосредоточена в ничтожно малой части пространства внутри атома: объём *ядра* примерно в 100 тыс. раз меньше объёма всего атома, а масса электрона составляет приблизительно  $1/1840$  массы протона. Частицы, из которых состоит ядро, — *протоны* и *нейтроны* — называют *нуклонами*. Число нуклонов определяет *массовое число* атома.

Практически у всех элементов есть атомы, различающиеся массовыми числами. Например, у атомов кобальта массовое число может быть равно 58 (в ядре 27 протонов и 31 нейтрон) и 59 (27 протонов, но 32 нейтрона).

**Изотопы** — разновидности атомов одного элемента, содержащие в ядре разное число нейтронов.

Многие элементы существуют в природе в виде смеси изотопов. Это в ряде случаев объясняет дробные атомные массы элементов. Рассмотрим классический пример. Хлор представлен в природе двумя изотопами:  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  (верхние индексы указывают массовые числа изотопов). Лёгкого изотопа примерно в 3 раза больше, чем тяжёлого, поэтому элемент хлор имеет дробную атомную массу 35,45. Бром представлен двумя изотопами:  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$ , которых в естественной изотопической смеси находится примерно поровну, вследствие чего элемент бром имеет атомную массу 79,9.

Изотопы водорода имеют свои названия: протий ( $^1\text{H}$ ), дейтерий D ( $^2\text{H}$ ) и тритий T ( $^3\text{H}$ ). Протий и дейтерий — изотопы водорода, встречающиеся в природе. Распространённость протия превышает распространённость дейтерия примерно в 6700 раз, поэтому атомная масса водорода очень близка к 1. Тритий — изотоп, полученный искусственным путём. Некоторые элементы представлены в природе только одним изотопом, например марганец ( $^{55}\text{Mn}$ ). Однако у марганца существуют синтезированные изотопы, например  $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ .

Изотопический состав метеоритов и земной коры различается. Например, в метеоритах, содержащих атомы водорода, соотношение изотопов  $^1\text{H} : ^2\text{H}$  существенно ниже, чем на Земле.

## 1.2. Состояние электрона в атоме



Современная теория строения атома основана на квантовой механике. Рассмотрим её основные положения.

1. Фундаментальным частицам, в частности электрону, присущ *корпускулярно-волновой дуализм*. Это означает, что электрон облада-

ет свойствами не только частицы, но и электромагнитного излучения, т. е. поля.

2. Положение электрона в атоме характеризуют термином «орбиталь». Орбиталь рассматривают как совокупность вероятных (примерно 90 % от возможных) положений электрона в околоядерном пространстве.

**Орбиталь** — область пространства внутри атома с наибольшей вероятностью нахождения электрона.

3. В любой момент времени невозможно с одинаковой точностью определить скорость движения электрона и его координаты. Чем точнее определяется скорость движения электрона, тем менее точным становится определение его положения в пространстве вокруг ядра, и наоборот, чем точнее определяются координаты электрона, тем менее точно определяется его скорость. Это утверждение получило название *принципа неопределённости*.

В соответствии с квантовой теорией состояние электрона описывается с помощью четырёх квантовых чисел.

*Первое (главное) квантовое число ( $n$ )* характеризует удалённость электрона от ядра, т. е. размер орбитали. Чем больше значение главного квантового числа, тем электрон в среднем находится дальше от ядра и тем большим запасом энергии он обладает. Разница в энергии между орбиталями, различающимися значениями главного квантового числа, убывает по мере возрастания  $n$ .

Главное квантовое число характеризует энергетический уровень орбитали и может принимать значения целых положительных чисел от 1 до  $+\infty$ . При  $n \rightarrow \infty$  электрон полностью преодолевает притяжение со стороны ядра и отрывается от атома, который превращается в положительно заряженный ион. Максимально возможное значение  $n$  для электронов невозбуждённого атома данного элемента соответствует номеру периода, в котором находится этот элемент, например для водорода  $n = 1$ , для серы  $n = 3$ , для свинца  $n = 6$ .

Чем больше значение  $n$ , тем большее число электронов может находиться на данном энергетическом уровне. Ёмкость энергетического уровня вычисляется по формуле  $2n^2$ . Таким образом, на первом энергетическом уровне могут находиться максимально  $2 \cdot 1^2 = 2$  электрона, на втором —  $2 \cdot 2^2 = 8$  электронов, на третьем —  $2 \cdot 3^2 = 18$  электронов, на четвёртом —  $2 \cdot 4^2 = 32$  электрона.

Эти числа лежат в основе строения периодической системы химических элементов: в 1-м периоде находятся два элемента, во 2-м и 3-м — по 8 элементов, в 4-м и 5-м — по 18, в 6-м — 32.



При значениях  $n > 1$  наблюдается расщепление энергетического уровня на подуровни. Это значит, что электроны, находящиеся на одном энергетическом уровне, несколько различаются по запасу энергии и, как следствие этого, различаются формами атомных орбиталей.

Второе (орбитальное, побочное) квантовое число может принимать значения целых чисел в диапазоне  $0 \leq l \leq n - 1$ . Число орбиталей, находящихся на данном энергетическом уровне, рассчитывают по формуле  $2l + 1$ . Например, при  $n = 2$  возможны два значения  $l$ : 0 и 1. На энергетическом подуровне при  $l = 0$  находится только одна орбиталь:  $2 \cdot 0 + 1 = 1$ ; на подуровне при  $l = 1$  их будет три:  $2 \cdot 1 + 1 = 3$ . Число подуровней на данном энергетическом уровне равно главному квантовому числу этого уровня.

Для второго квантового числа наиболее распространёнными являются не цифровые, а буквенные обозначения:  $l = 0$  соответствует  $s$ -подуровню,  $l = 1$  —  $p$ -подуровню,  $l = 2$  —  $d$ -подуровню,  $l = 3$  —  $f$ -подуровню. На  $d$ -подуровне находятся пять орбиталей, а на  $f$ -подуровне — семь. Электроны, находящиеся на соответствующих подуровнях, называют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронами. Согласно квантово-механическим представлениям  $s$ -орбиталь имеет сферическую форму,  $p$ -орбиталь — гантелеобразную (объёмной восьмёрки),  $d$ -орбиталь — четырёхлопастную (клеверного листа). Формы орбиталей представлены на рисунке 1.1.

Третье (магнитное) квантовое число ( $m$ ) характеризует взаимную пространственную ориентацию орбиталей в магнитном поле. Магнитное квантовое число принимает значения целых чисел, включая 0, в диапазоне  $-l \leq m \leq +l$  и показывает максимально возможное число орбиталей на каждом энергетическом подуровне. При  $l = 0$  магнитное квантовое число может иметь только одно значение,  $m = 0$ , следовательно, существует одна  $s$ -орбиталь. Сферическая  $s$ -орбиталь симметрична относительно ядра и не имеет определённого направления в трёхмерной системе координат.

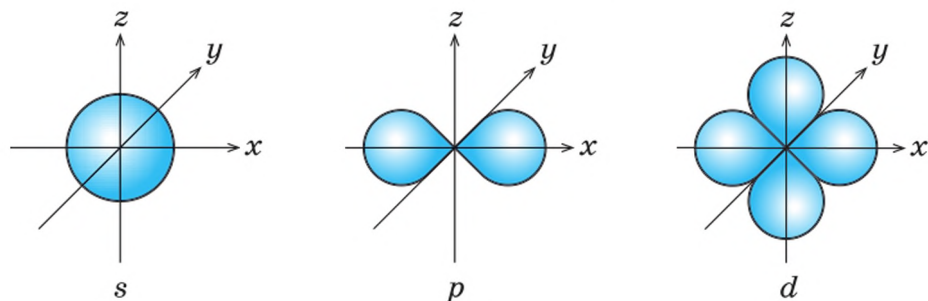


Рис 1.1. Пространственные формы атомных орбиталей

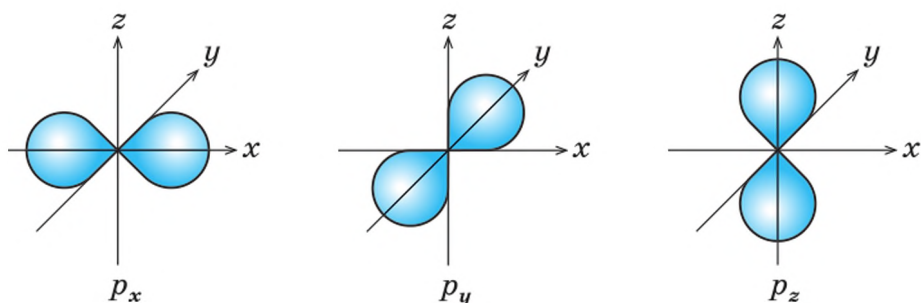


Рис. 1.2. Взаимная ориентация  $p$ -орбиталей

Для  $l = 1$  существуют три значения  $m$  ( $-1, 0, +1$ ), т. е. три  $p$ -орбитали. Они различаются тем, что одна из них в трёхмерной системе координат ориентирована вдоль оси  $x$ , другая — вдоль оси  $y$  и третья — вдоль оси  $z$ . Их часто называют соответственно  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталями (рис. 1.2).

Орбитальному квантовому числу  $l = 2$  соответствуют пять  $d$ -орбиталей. Имея четыре лопасти, они ориентируются более сложным образом.

Три квантовых числа характеризуют атомные орбитали, четвёртое квантовое число — только электрон.

Четвёртое (спиновое) квантовое число ( $s$ ) принимает два значения:  $s = +1/2$  и  $s = -1/2$ . Следует отметить, что спиновое квантовое число никак не связано с каким-либо его перемещением в пространстве, в том числе и с «вращением вокруг собственной оси» (скорость такого вращения должна превышать скорость света в вакууме), хотя это и отражено в названии (от англ. *spin* — вращение). Электрон имеет собственное магнитное поле, которое может ориентироваться параллельно или антипараллельно относительно магнитного поля, создаваемого взаимодействием электрона с ядром. Два значения спинового квантового числа соответствуют двум возможным способам квантования собственного магнитного момента электрона относительно приложенного магнитного поля.

Одна атомная орбиталь может быть занята максимально двумя электронами, но при условии, что они имеют разные значения спинового числа. При изображении электронных конфигураций электроны, имеющие противоположный спин, обозначают противоположно направленными стрелками:  $\uparrow\downarrow$ .

### 1.3. Электронные конфигурации атомов

Заполнение орбиталей в невозбуждённом атоме осуществляется таким образом, чтобы энергия атома была минимальной (*принцип минимума энергии*). Сначала заполняются орбитали первого энергетического уровня, затем второго, причём сначала заполняется орби-



таль  $s$ -подуровня и лишь затем орбитали  $p$ -подуровня. В соответствии с *принципом исключения* в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырёх квантовых чисел.

Электронную конфигурацию атома передают формулой, в которой указывают заполненные орбитали комбинацией цифры, равной главному квантовому числу, и буквы, соответствующей орбитальному квантовому числу. Верхним индексом указывают число электронов на данных орбиталях. Например, электронная конфигурация атома водорода —  $1s^1$ , а гелия —  $1s^2$ . Атом водорода имеет один неспаренный электрон, а атом гелия — два спаренных электрона.

Атом водорода может отдать свой электрон и превратиться в положительно заряженный ион — *катион*  $H^+$  (протон), не имеющий электронов (электронная конфигурация  $1s^0$ ). Атом водорода может присоединить один электрон и превратиться в отрицательно заряженный ион — *анион*  $H^-$  (гидрид-ион) с электронной конфигурацией  $1s^2$ .

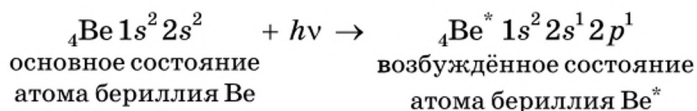
Три электрона в атоме лития распределяются следующим образом:  $1s^2 2s^1$ .

В образовании химической связи участвуют электроны только внешнего энергетического уровня, называемые *валентными*. У атома лития имеется валентный электрон на  $2s$ -подуровне, а два электрона  $1s$ -подуровня — внутренние электроны. Атом гелия инертен в химическом отношении, что связано с особой устойчивостью электронной конфигурации  $1s^2$ .

Незаполненные электронами орбитали называют *вакантными*. В атоме лития три орбитали  $2p$ -подуровня — вакантные.

Электронная конфигурация атома бериллия —  $1s^2 2s^2$ .

При *возбуждении* атома электроны с более низкого энергетического подуровня переходят на вакантные орбитали более высокого энергетического подуровня. Процесс возбуждения атома бериллия отражает схема:



Сравнение основного и возбуждённого состояния атома бериллия показывает, что они различаются числом неспаренных электронов. В основном состоянии в атоме бериллия неспаренных электронов нет, а в возбуждённом их два.

При возбуждении атома в принципе любые электроны с более низких по энергии орбиталей могут переходить на более высокие орбитали, но для рассмотрения химических процессов существенны только переходы между энергетическими подуровнями с близкой энергией. Это



объясняется следующим. При образовании химической связи энергия всегда выделяется, т. е. совокупность двух атомов переходит в энергетически более выгодное состояние. Процесс возбуждения требует затрат энергии. При распаривании электронов в пределах одного энергетического уровня затраты на возбуждение компенсируются за счёт образования химической связи. При распаривании электронов в пределах разных уровней затраты на возбуждение столь велики, что не могут быть компенсированы образованием химической связи.

Если химическая реакция не протекает, возбуждённый атом выделяет квант энергии и возвращается в основное состояние. Такой процесс называют *релаксацией*.

Распределение пяти электронов в атоме бора характеризуется конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Как следует из приведённой электронной конфигурации, атом бора имеет в основном состоянии один неспаренный электрон (на  $p$ -подуровне). При возбуждении один из электронов с  $2s$ -подуровня переходит на вакантную орбиталь  $2p$ -подуровня, в результате чего в атоме появляются три неспаренных электрона.

Электронную конфигурацию атомов часто представляют в форме энергетических ячеек. В этом случае чертой (или квадратом) обозначают каждую орбиталь. Чаще всего так обозначают только те орбитали, на которых находятся или могут находиться валентные электроны. Электроны обозначают с помощью стрелок, направленных вверх ( $s = +1/2$ ) или вниз ( $s = -1/2$ ). Неспаренный электрон и спаренные электроны изображают так:



неспаренный электрон



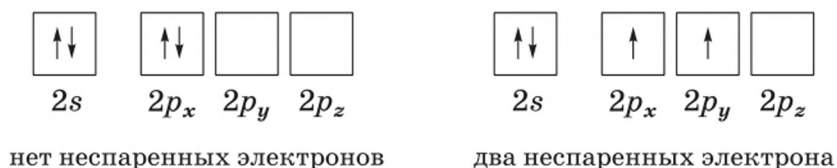
спаренные электроны

Каждая энергетическая ячейка в атоме характеризуется неповторяющимся набором трёх квантовых чисел. Так, энергетические ячейки, находящиеся на разных энергетических уровнях, например  $1s$  и  $2s$ , различаются главным квантовым числом. Ячейки одного энергетического уровня, но разных подуровней, например  $2s$  и  $2p$ , отличаются друг от друга вторым квантовым числом. Ячейки, расположенные в пределах одного подуровня (кроме  $s$ -подуровня), имеют разные значения третьего квантового числа, например  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Таким образом, спаренные электроны имеют одинаковые значения всех квантовых чисел, кроме спинового.

Заполнение  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -подуровней в невозбуждённых атомах осуществляется таким образом, чтобы суммарный спин электронов был максимальным (*правило Хунда*). Иными словами, спаривание электронов наступает только после того, как на каждой орбитали данного подуровня уже находится по одному электрону. Правило Хунда используют для

определения электронных конфигураций некоторых атомов, начиная с атома углерода.

Без учёта правила Хунда для основного состояния атома углерода можно предложить два варианта электронной конфигурации:



Согласно правилу Хунда основному состоянию атома углерода соответствует конфигурация с двумя неспаренными электронами. Возбуждение атома углерода рассматривалось в курсе органической химии: электрон с  $2s$ -подуровня переходит на  $2p$ -подуровень:



Число валентных электронов соотносится с числом химических связей, которые может образовать данный атом, т. е. с *валентностью*. Литий одновалентен (один неспаренный электрон в основном состоянии), бериллий и бор имеют валентности два и три соответственно, поскольку в возбуждённом состоянии атом бериллия содержит два неспаренных электрона, а атом бора — три. Углерод чаще всего имеет валентность четыре (все органические соединения), что отвечает возбуждённому состоянию с четырьмя неспаренными электронами.

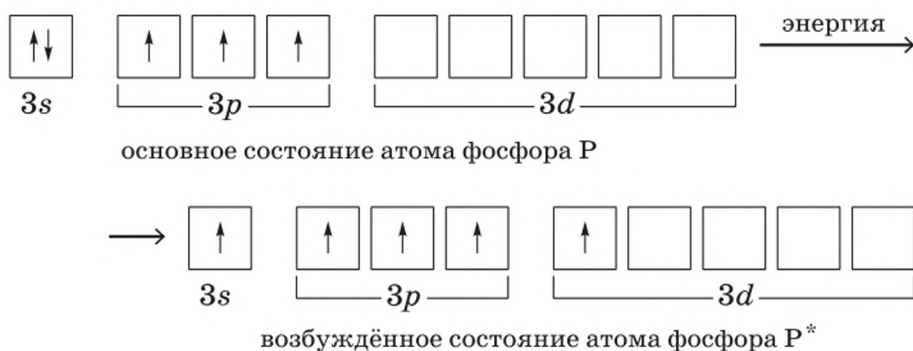
При написании сокращённых электронных конфигураций атомов все целиком заполненные энергетические уровни изображают символом в квадратных скобках благородного газа с таким же распределением электронов в атоме: например, для азота —  $[\text{He}]2s^22p^3$ , для кислорода —  $[\text{He}]2s^22p^4$ . Как следует из приведённых электронных формул, распаривание электронов в атомах обоих химических элементов в пределах одного энергетического уровня невозможно. Возбуждение атома кислорода происходит за счёт спаривания электронов  $2p$ -подуровня:





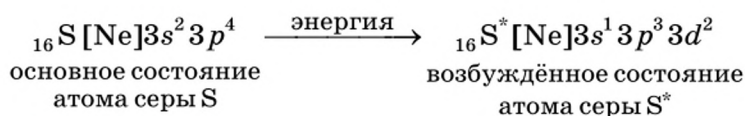
Атом фтора имеет электронную конфигурацию  $[\text{He}]2s^22p^5$ . Обладая единственным неспаренным электроном, фтор может быть только одно-валентным. Атом фтора легко присоединяет один электрон, превращаясь во фторид-ион  $\text{F}^-$  с конфигурацией  $[\text{He}]2s^22p^6$ . Такую электронную конфигурацию имеет атом неона — благородного газа. Восьмизлектронная оболочка  $2s^22p^6$  отвечает очень устойчивому состоянию. До настоящего времени не получено ни одного сколько-нибудь устойчивого соединения неона.

Электронные конфигурации атомов элементов 3-го периода периодической системы химических элементов в определённой степени аналогичны приведённым выше:  $_{11}\text{Na} [\text{Ne}]3s^1$ ,  $_{12}\text{Mg} [\text{Ne}]3s^2$ ,  $_{13}\text{Al} [\text{Ne}]3s^23p^1$ ,  $_{14}\text{Si} [\text{Ne}]3s^23p^2$ ,  $_{15}\text{P} [\text{Ne}]3s^23p^3$ ,  $_{16}\text{S} [\text{Ne}]3s^23p^4$ ,  $_{17}\text{Cl} [\text{Ne}]3s^23p^5$ ,  $_{18}\text{Ar} [\text{Ne}]3s^23p^6$  (нижним индексом обозначен атомный номер). Однако аналогия не полная, так как третий энергетический уровень расщепляется на три подуровня и у всех перечисленных элементов имеются вакантные  $d$ -орбитали, на которые могут при возбуждении переходить электроны. Это особенно важно для таких элементов, как фосфор, сера и хлор. Максимальное число неспаренных электронов в атоме фосфора может достигать пяти:



Этим объясняется возможность существования соединений, в которых валентность фосфора равна пяти. Атом азота, имеющий конфигурацию валентных электронов в основном состоянии такую же, как и атом фосфора, образовать пять ковалентных связей не может.

Аналогичная ситуация возникает при сравнении валентных возможностей кислорода и серы, фтора и хлора. Распаривание электронов в атоме серы приводит к появлению шести неспаренных электронов:



Это отвечает шестивалентному состоянию, которое для кислорода недостижимо. Максимальная валентность азота — четыре, а кислоро-

да — три, что требует более детального объяснения, которое будет приведено несколько позже.

Максимальная валентность хлора равна семи, что соответствует конфигурации возбуждённого состояния атома  ${}_{17}\text{Cl} [\text{Ne}]3s^1 3p^3 3d^3$ .

Наличие вакантных  $3d$ -орбиталей у всех элементов 3-го периода объясняется тем, что, начиная с третьего энергетического уровня, происходит частичное перекрывание подуровней разных уровней при заполнении электронами. Так,  $3d$ -подуровень начинает заполняться только после того, как будет заполнен  $4s$ -подуровень.

Порядок заполнения электронами орбиталей разных подуровней в соответствии с увеличением запаса энергии электронов на них представлен в следующем ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < \\ < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p \text{ и т. д.}$$

Раньше заполняются орбитали, для которых сумма первых двух квантовых чисел ( $n + l$ ) меньше; при равенстве этих сумм сначала происходит заполнение орбитали с меньшим главным квантовым числом (эту закономерность сформулировал советский химик В. М. Ключковский в 1951 г.). Данные таблицы 1.2 иллюстрируют эту закономерность.

Таблица 1.2

Порядок заполнения электронами  $4s$ -,  $3d$ -,  $4p$ - и  $5s$ -орбиталей

Орбиталь	$n$	$l$	$n + l$
$4s$	4	0	4
$3d$	3	2	5
$4p$	4	1	5
$5s$	5	0	5

Первые два элемента каждого периода называют *s-элементами*. К ним относятся водород, гелий, все элементы IА-группы (щелочные металлы) и IIА-группы (бериллий, магний и щелочноземельные металлы).

Последние шесть элементов каждого периода, за исключением 1-го периода, называют *p-элементами*. Они образуют группы IIIА—VIIIА периодической системы химических элементов.

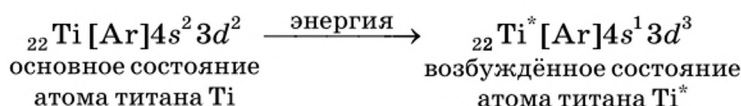
В каждом периоде, начиная с 4-го, за *s-элементами* следуют семейства *d-элементов*, каждое из которых состоит из десяти элементов.

Первый *d*-элемент — скандий — имеет электронную конфигурацию  ${}_{21}\text{Sc} [\text{Ar}]4s^2 3d^1$ . Электронные конфигурации следующих двух *d*-элемен-

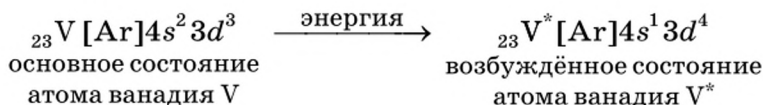


тов — титана и ванадия — не выходят за рамки общих представлений о строении электронных оболочек:  ${}_{22}\text{Ti}[\text{Ar}]4s^23d^2$  и  ${}_{23}\text{V}[\text{Ar}]4s^23d^3$ .

Максимальная валентность титана, равная четырём, объясняется переходом его атома в возбуждённое состояние за счёт распаривания электронов:



Аналогично для ванадия:



(максимальная валентность — пять).

Однако уже у следующего  $d$ -элемента — хрома — наблюдается некоторое «отклонение» в расположении электронов по энергетическим уровням в основном состоянии: вместо ожидаемых четырёх неспаренных электронов на  $3d$ -подуровне в атоме хрома имеются пять неспаренных электронов на  $3d$ -подуровне и один неспаренный электрон на  $4s$ -подуровне:  ${}_{24}\text{Cr}[\text{Ar}]4s^13d^5$ .

Явление перехода одного  $s$ -электрона на  $d$ -подуровень часто называют проскоком электрона. Это можно объяснить тем, что орбитали заполняемого электронами  $d$ -подуровня становятся ближе к ядру вследствие усиления электростатического притяжения между электронами и ядром. В результате состояние  $[\text{Ar}]4s^13d^5$  оказывается энергетически более выгодным, чем  $[\text{Ar}]4s^23d^4$ . Таким образом, наполовину заполненный  $d$ -подуровень ( $d^5$ ) обладает повышенной стабильностью по сравнению с иными возможными вариантами распределения электронов. Электронная конфигурация, отвечающая существованию максимально возможного числа распаренных электронов, достижимая у предшествующих  $d$ -элементов только в результате возбуждения, характерна для основного состояния атома хрома.

Электронная конфигурация  $d^5$  характерна и для атома марганца:  ${}_{25}\text{Mn}[\text{Ar}]4s^23d^5$ . У следующих  $d$ -элементов — железа, кобальта и никеля — происходит заполнение каждой энергетической ячейки  $d$ -подуровня вторым электроном:  ${}_{26}\text{Fe}[\text{Ar}]4s^23d^6$ ,  ${}_{27}\text{Co}[\text{Ar}]4s^23d^7$  и  ${}_{28}\text{Ni}[\text{Ar}]4s^23d^8$ .

У атома меди достижимым становится состояние полностью заполненного  $d$ -подуровня ( $d^{10}$ ) за счёт перехода одного электрона с  $4s$ -подуровня на  $3d$ -подуровень:  ${}_{29}\text{Cu}[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ . Последний элемент первого ряда  $d$ -элементов — цинк — имеет электронную конфигурацию  ${}_{30}\text{Zn}[\text{Ar}]4s^23d^{10}$ .

Общая тенденция, проявляющаяся в устойчивости конфигураций  $d^5$  и  $d^{10}$ , наблюдается и у элементов 5—6-го периодов. Молибден имеет электронную конфигурацию, аналогичную хрому:  $_{42}\text{Mo} [\text{Kr}]5s^1 4d^5$ , а серебро — меди:  $_{47}\text{Ag} [\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$ . Более того, конфигурация  $d^{10}$  достигается уже у палладия за счёт перехода двух электронов с  $5s$ - на  $4d$ -орбитали:  $_{46}\text{Pd} [\text{Kr}]5s^0 4d^{10}$ .

При заполнении  $f$ -орбиталей реализуются закономерности, не рассматриваемые в данном курсе.  $f$ -Элементы появляются в 6-м и 7-м периодах и образуют семейства лантаноидов и актиноидов.

## 1.4. Изменение атомного радиуса и образование ионов

Важная характеристика атома — его размер, т. е. *атомный радиус*. Строго говоря, размер отдельного атома не определён, поскольку внешняя его граница размыта за счёт вероятностного нахождения электронов в различных точках околоядерного пространства. В силу этого определяют *орбитальный радиус* (теоретически рассчитываемое расстояние от ядра до максимума плотности внешних электронных облаков) или *ковалентный радиус* (радиус атома, связанного с другими атомами в молекуле или кристалле).

Рассмотрим изменение атомных радиусов  $s$ - и  $p$ -элементов. В группах с увеличением атомного номера элемента атомные радиусы возрастают, так как с увеличением числа энергетических уровней увеличиваются размеры атомных орбиталей с бóльшим значением главного квантового числа. В периодах с увеличением атомного номера элемента радиусы атомов  $s$ - и  $p$ -элементов уменьшаются, так как увеличение заряда ядра при переходе к каждому следующему элементу вызывает притяжение внешних электронов с возрастающей силой. Число энергетических уровней в то же время остаётся постоянным. Эту закономерность подтверждают данные таблицы 1.3.

Таблица 1.3

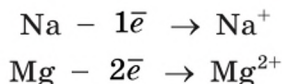
Значения атомных радиусов элементов 2-го и 3-го периодов

2-й период	Li	Be	B	C	N	O	F
Радиус, пм	157	112	88	77	75	73	71
3-й период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Радиус, пм	191	160	130	118	110	103	99

Изменение атомного радиуса в периодах у  $d$ -элементов носит более сложный характер.



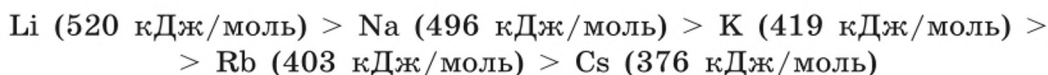
Величина атомного радиуса достаточно тесно связана с такой важной характеристикой атома, как энергия ионизации. Атомы типичных металлов могут отдавать один или несколько электронов, превращаясь в положительно заряженный ион — катион, например:



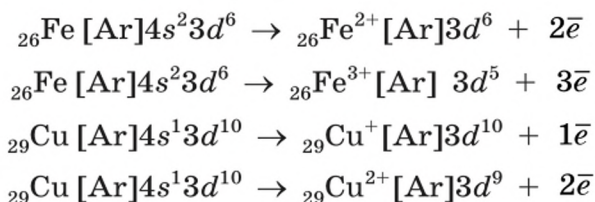
Количественно эта способность оценивается энергией ионизации.

**Энергия ионизации** — количество энергии, необходимое для отрыва наименее прочно связанного с ядром электрона от изолированного не возбуждённого атома данного элемента, отнесённое к 1 моль электронов; её измеряют в кДж/моль.

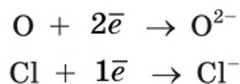
Энергия ионизации возрастает по периоду от щелочных металлов (минимум) до благородных газов (максимум) и уменьшается в группах. Например, энергия ионизации уменьшается в ряду:



При ионизации атомов *d*-элементов они в первую очередь отдают *s*-электроны, а затем уже *d*-электроны:



С помощью величины энергии ионизации характеризуют, как правило, элементы, находящиеся в начале периода. Для элементов, находящихся в конце периода, отрыв электрона с образованием положительно заряженного иона в целом не характерен. В то же время атомы этих элементов способны присоединить один или несколько электронов с образованием отрицательно заряженного иона — аниона, например:



Энергию, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому данного элемента, отнесённую к 1 моль электронов, называют **сродством к электрону**.

Ионные радиусы одноатомных катионов меньше атомных радиусов атомов, из которых они образовались, а ионные радиусы анионов больше (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Сравнение радиусов атомов с радиусами одноатомных ионов

Атом	$r_{\text{ат}}, \text{ пм}$	Катион	$r_{\text{кат}}, \text{ пм}$	Атом	$r_{\text{ат}}, \text{ пм}$	Анион	$r_{\text{ан}}, \text{ пм}$
Na	191	$\text{Na}^+$	102	O	73	$\text{O}^{2-}$	140
Mg	160	$\text{Mg}^{2+}$	72	F	71	$\text{F}^-$	133
Al	143	$\text{Al}^{3+}$	54	S	103	$\text{S}^{2-}$	184
K	235	$\text{K}^+$	138	Cl	99	$\text{Cl}^-$	184
Ca	197	$\text{Ca}^{2+}$	100	Br	114	$\text{Br}^-$	196
				I	133	$\text{I}^-$	220

Катионы, образованные элементами 3-го периода ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), и анионы, образованные элементами 2-го периода ( $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), имеют электронную конфигурацию, сходную с конфигурацией неона:  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Такие частицы называют *изоэлектронными*: они имеют одинаковое число электронов, но разный заряд. Другую серию изоэлектронных частиц с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  образуют частицы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Ar,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Все перечисленные ионы и атомы имеют устойчивую восьмиэлектронную оболочку  $ns^2 np^6$ . Гидрид-ион  $\text{H}^-$ , атом гелия He, катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Be}^{2+}$  также изоэлектронные, но имеют двухэлектронную оболочку  $1s^2$ .

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Сколько всего электронов имеет атом фосфора? Сколько электронов находится на внутренних уровнях (не участвует в образовании химической связи)? Есть ли у атома фосфора на внешнем уровне спаренные электроны? Если есть, то сколько пар? Сколько у атома фосфора в основном состоянии неспаренных электронов?

2. Напишите электронные конфигурации двух разных атомов в основном состоянии, у которых имеется 18 внутренних электронов, а на внешнем уровне находится только один неспаренный электрон.

3. Какие элементы имеют электронные конфигурации:

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ?



## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Ответьте на вопрос и подготовьтесь к его обсуждению в классе. Почему нейтрон был открыт (1932) значительно позже электрона (1897) и протона (1911)? Необходимые дополнительные сведения найдите в различных источниках информации, включая интернет-ресурсы.

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  соответствует каждому из двух ионов

1)  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$       2)  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{O}^{2-}$       3)  $\text{F}^-$  и  $\text{Na}^+$       4)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$

2. Формула высшего оксида элемента (Э) с конфигурацией  $ns^2 np^5$

1)  $\text{ЭO}_2$       2)  $\text{ЭO}_3$       3)  $\text{Э}_2\text{O}_5$       4)  $\text{Э}_2\text{O}_7$

3. Последовательность, в которой элементы перечислены в порядке уменьшения атомных радиусов

1) бор  $\rightarrow$  углерод  $\rightarrow$  азот  
2) фосфор  $\rightarrow$  кремний  $\rightarrow$  алюминий  
3) бор  $\rightarrow$  углерод  $\rightarrow$  кремний  
4) кремний  $\rightarrow$  углерод  $\rightarrow$  бор

4. Установите соответствие между числом неспаренных электронов в основном состоянии и названием атома.

Число неспаренных электронов

А) 1  
Б) 2  
В) 3  
Г) 6

Название атома

1) бериллий  
2) литий  
3) хром  
4) фосфор  
5) кремний  
6) стронций

5. Для атома кислорода в основном состоянии характерны

1) полностью заполненный  $2p$ -подуровень  
2) наличие неспаренных  $s$ -электронов  
3) наличие неспаренных  $p$ -электронов  
4) наличие спаренных  $p$ -электронов  
5) восемь валентных электронов  
6) распределение электронов по уровням  $2\bar{e}$ ,  $6\bar{e}$

## § 2. Химическая связь. Кристаллические решётки

### 2.1. Общие представления о химической связи

Большинство простых веществ и все сложные вещества (соединения) состоят из атомов, определённым образом взаимодействующих друг с другом. Иными словами, между атомами образуется химическая связь.

**Химическая связь** — электронный феномен, заключающийся в том, что по крайней мере один электрон, находившийся в силовом поле своего ядра, оказывается в силовом поле другого ядра или нескольких ядер одновременно.

При образовании химической связи энергия всегда выделяется, т. е. энергия образующейся частицы должна быть меньше суммарной энергии исходных частиц.

При образовании *ионной связи* осуществляется переход электрона от одного атома к другому, в результате чего образуются разноимённо заряженные ионы с устойчивыми электронными конфигурациями:



между образовавшимися ионами возникает электростатическое притяжение:



*Ковалентная связь* возникает в результате обобществления электронов двумя атомами, в результате чего также образуются устойчивые электронные конфигурации:



Общее и для ионной, и для ковалентной связи — образование частиц с устойчивой электронной конфигурацией, совпадающей с электронной конфигурацией благородного газа.

Например, при образовании фторида лития реализуется ионный механизм образования связи. Атом лития ( ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$ ) отдаёт электрон и превращается в катион ( ${}_3\text{Li}^+ 1s^2$ ) с электронной конфигурацией гелия. Атом фтора ( ${}_9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$ ) принимает электрон, образуя анион ( ${}_9\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$ ) с электронной конфигурацией неона. Между ионами лития  $\text{Li}^+$  и фтора  $\text{F}^-$  возникает электростатическое притяжение, за счёт чего образуется новое соединение — фторид лития  $\text{LiF}$ .

При образовании фтороводорода единственный электрон атома водорода (1s) и неспаренный электрон атома фтора (2p) оказываются в поле действия обоих ядер — атома водорода и атома фтора. Таким образом, возникает общая электронная пара, что означает перераспределение электронной плотности и возникновение максимума электронной плотности. В результате с ядром атома водорода теперь связаны два электрона (электронная конфигурация атома гелия), а с ядром атома фтора — восемь электронов внешнего энергетического уровня (электронная конфигурация атома неона):



Тенденцию образования устойчивой восьмиелектронной оболочки путём перехода электрона от одного атома к другому (ионная связь) или обобществления электронов (ковалентная связь) называют *правилом октета*. Образование двухэлектронных оболочек у иона лития и атома водорода представляет собой частный случай.

Соединение, образованное атомами двух разных элементов, называют *бинарным*, например фтороводород HF, иодоводород HI.

## 2.2. Электроотрицательность

**Электроотрицательность** характеризует способность атома данного элемента притягивать к себе общую электронную пару в молекуле.

Относительные значения электроотрицательности элементов сравнивают с электроотрицательностью лития, принятой за единицу (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Шкала электроотрицательности некоторых элементов, имеющих важное медико-биологическое значение

Элемент	Электроотрицательность	Элемент	Электроотрицательность
Фтор	4,0	Углерод	2,6
Кислород	3,4	Водород	2,2
Хлор	3,2	Фосфор	2,2
Азот	3,0	Магний	1,3
Бром	3,0	Кальций	1,0
Иод	2,7	Натрий	0,9
Сера	2,6	Калий	0,8

Среди элементов IA—VIIA-групп периодической системы химических элементов с увеличением порядкового номера в периодах (слева направо) электроотрицательность, как правило, увеличивается, а в группах (сверху вниз) уменьшается. Закономерности изменения электроотрицательности среди *d*-элементов имеют более сложный характер, который здесь не рассматривается.



Элементы с высокой электроотрицательностью, атомы которых имеют большое сродство к электрону и высокую энергию ионизации, т. е. склонные к присоединению электрона или смещению пары связывающих электронов в свою сторону, называют **неметаллами**.

К элементам-неметаллам относят водород, углерод, азот, фосфор, кислород, серу, селен, фтор, хлор, бром и иод. По ряду признаков к неметаллам относят также особняком стоящую группу благородных газов (неон — радон).

Для *элементов-металлов* характерна низкая электроотрицательность, т. е. низкие значения энергии ионизации и сродства к электрону. Атомы металлов либо отдают электроны атомам неметаллов, либо смещают от себя пары связывающих электронов. К металлам относят большинство химических элементов. Все *d*- и *f*-элементы — металлы.

Если из периодической системы химических элементов мысленно выделить только блоки *s*- и *p*-элементов, т. е. элементы А-групп, и провести диагональ из левого верхнего угла в правый нижний угол, то окажется, что элементы-неметаллы располагаются с правой стороны от этой диагонали, а элементы-металлы — с левой стороны. К диагонали примыкают элементы, которые нельзя отнести однозначно ни к металлам, ни к неметаллам. К этим промежуточным по свойствам элементам относятся бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур, полоний и астат.

В металлах существует особый тип химической связи — *металлическая связь*. Некоторые атомы металлов теряют свои электроны, превращаясь в катионы. Свободные электроны находятся в поле притяжения нескольких атомов.

Представления о ковалентной и ионной связи сыграли важную роль в развитии представлений о строении вещества. Однако создание новых физико-химических методов исследования тонкой структуры вещества и их применение показали, что феномен химической связи значительно сложнее. В настоящее время считают, что любая гетероатомная связь является одновременно и ковалентной, и ионной, но в разных соотношениях. Таким образом, вводится понятие о ковалентной и ионной составляющих гетероатомной связи. Чем больше разница в электроотрицательности связывающихся атомов, тем больше полярность связи. При разнице больше двух единиц практически всегда преобладает ионная составляющая. Сравним два оксида: оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  и оксид хлора(VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . В оксиде натрия частичный заряд на атоме кислорода составляет  $-0,81$ , а в оксиде хлора —  $-0,02$ . Это фактически означает, что связь  $\text{Na}-\text{O}$  на 81 % ионная и на 19 % ковалентная. Ионная составляющая связи  $\text{Cl}-\text{O}$  равна только 2 %.

### 2.3. Ионная связь

Ионные соединения имеют в твёрдом состоянии немолекулярную структуру. Если речь идёт о ионном соединении в твёрдом виде, то запись типа NaCl относится не к молекуле, а к простейшей формульной единице. Молекула, например, хлорида натрия NaCl существует только в газообразном состоянии.

К ионным соединениям относят большинство бинарных соединений, образованных типичными металлами и типичными неметаллами. Сочетание перечисленных ниже катионов и анионов приводит к образованию соединения с преимущественно ионной связью:

катионы:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

анионы:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$

Таким образом, к ионным соединениям относят, например, оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , иодид натрия  $\text{NaI}$ , бромид стронция  $\text{SrBr}_2$ , хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  и т. д. Приведённое выше правило не следует абсолютизировать: ионные соединения могут образовывать и ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$ . В общем случае связь между двумя атомами будет преимущественно ионной, если заряды образующихся ионов невелики, радиус катиона велик, а радиус аниона мал.

Связь между двумя элементами-неметаллами никогда не бывает ионной.

Ионную связь образуют также многоатомные ионы (ион аммония  $\text{NH}_4^+$ , перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$ , карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  и другие кислородсодержащие ионы). К ионным соединениям относятся, например, хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В нитрате аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  связи N—H и N—O ковалентные, а связь между ионом аммония  $\text{NH}_4^+$  и нитрат-ионом  $\text{NO}_3^-$  ионная.

В ионной паре  $\text{X}^+\text{Y}^-$  вокруг каждого иона существует электрическое поле, близкое к сферическому. Это позволяет каждому иону взаимодействовать с противоположно заряженными ионами в любых направлениях. На основании этого считают, что ионная связь не имеет направленности и насыщенности.

### 2.4. Ковалентная связь

Ковалентную связь, образующуюся между одинаковыми атомами, называют *неполярной*. В двухатомных молекулах, образованных атомами одного элемента, максимум электронной плотности находится на середине межъядерной линии.



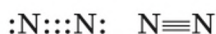
Молекула водорода образуется за счёт обобществления  $1s$ -электронов каждого атома водорода, в результате чего каждый атом приобретает устойчивую электронную конфигурацию из двух электронов:



Октет возникает при образовании молекул остальных простых веществ, например фтора:



Химическая связь может осуществляться также путём обобществления двух пар электронов (двойная связь) или трёх пар (тройная связь). Например, в молекуле азота  $\text{N}_2$  химическая связь образуется путём обобществления шести электронов: по три неспаренных  $p$ -электрона от каждого атома. Достижение восьмиелектронной конфигурации возможно за счёт образования трёх общих электронных пар:



Неполярная ковалентная связь образуется между атомами в молекулах кислорода  $\text{O}_2$ , хлора  $\text{Cl}_2$ , белого фосфора  $\text{P}_4$ , серы  $\text{S}_8$ .

Ковалентная связь, образуемая между атомами разных элементов, всегда в той или иной степени *полярная*, так как максимум электронной плотности смещён в сторону одного из атомов, за счёт чего он приобретает частичный отрицательный заряд (обозначается  $\delta^-$ ). Атом, от которого смещён максимум электронной плотности, приобретает частичный положительный заряд (обозначается  $\delta^+$ ).

Электронейтральные частицы, в которых центры частичного отрицательного и частичного положительного зарядов не совпадают в пространстве, называют *диполями*.

Полярность связи измеряется *дипольным моментом* ( $\mu$ ), который прямо пропорционален величине зарядов и расстоянию между ними (рис. 2.1).

При небольшой разнице в электроотрицательности образуются малополярные связи, как, например, связи  $\text{C}-\text{H}$  в молекуле метана  $\text{CH}_4$ . При значительной разнице в электроотрицательности образуется сильнополярная связь, как, например, связь  $\text{H}-\text{F}$  в молекуле фтороводорода.

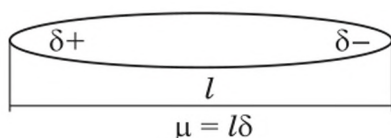


Рис. 2.1. Схематическое изображение диполя

В противоположность ионной связи ковалентная связь всегда ориентирована в пространстве, что определяется *валентными углами* — углами между направлениями связи данного атома с соседними атомами в молекуле.

Число ковалентных связей, которые может образовать данный атом, не безгранично, а определяется его электронной конфигурацией. Одна атомная орбиталь может принимать участие в образовании только одной ковалентной связи. Следовательно, максимальная валентность элементов 2-го периода, в атомах которых на внешнем энергетическом уровне имеются только 4 орбитали (одна *s*- и три *p*-орбитали), равна четырём. *Насыщаемость* ковалентной связи обусловлена ограниченным числом атомных орбиталей для связывания.

При сближении атомов происходит взаимное проникновение электронных облаков. Увеличивающаяся электронная плотность в межъядерном пространстве заставляет ядра притягиваться друг к другу, при этом высвобождается энергия. Сближение ядер происходит только до определённого расстояния, поскольку на близких расстояниях начинает преобладать электростатическое отталкивание одноимённо заряженных ядер.

Оптимальное межъядерное расстояние для двух связывающихся атомов определённого вида называют *длиной связи*.

Чем ближе подходят друг к другу ядра атомов, т. е. чем меньше длина связи, тем больше выделяется энергии при образовании химической связи и тем она прочнее.

*Энергия связи* — количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи или необходимое для её разрыва, отнесённое к 1 моль вещества. Сравните изменение параметров связи в ряду галогеноводородов (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Некоторые параметры связи галогеноводородов

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, пм	Эффективный заряд ( $\delta^+$ ) на атоме водорода Н
H—F	565	92	0,45
H—Cl	431	128	0,18
H—Br	364	141	0,12
H—I	297	160	0,05

Величины энергии ковалентной связи для атомов разных элементов могут значительно отличаться друг от друга, но они имеют приблизительно один порядок — от 200 до 1000 кДж/моль. Эксперименталь-



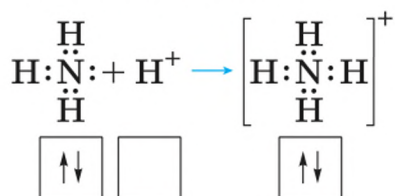
ные исследования показали, что одинаковые связи, например C—C, C—H, C—O и др., имеют примерно одинаковые параметры в разных молекулах.

Существуют разные подходы к описанию химических связей: метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей и др. Рассмотрим более простой — *метод валентных связей*. В рамках этого метода считается, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность, а общая электронная пара находится на общей орбитали, принадлежащей обоим атомам. В этом случае должен действовать *принцип исключения*, запрещающий нахождение на одной орбитали электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел. Как следствие, образование химической связи возможно только в том случае, если валентные электроны сближающихся атомов имеют антипараллельные спины. Форма атомных орбиталей изменяется: например, s-орбитали в молекулах утрачивают свою сферичность.

Различают два механизма образования ковалентной связи. При *обменном механизме* общая электронная пара возникает в результате обобществления неспаренных электронов, принадлежавших до связывания разным атомам, например:



Однако существует и другой механизм, по которому один из атомов при образовании связи «поставляет» электронную пару (два спаренных электрона), а другой — свободную орбиталь:



В приведённом примере атом азота с неподелённой парой электронов выполняет функцию *донора* электронной пары, а ион водорода — *акцептора* электронной пары. Такой механизм образования связи называют *донорно-акцепторным*.

Связи, образовавшиеся как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму, равноценны. В рассмотренном выше примере образовавшийся ион аммония имеет тетраэдрическую структуру и все четыре связи N—H имеют одинаковую длину. Однако это вступает в некоторое противоречие с представлениями об электронной конфигурации атома азота. Известно, что орбитали, на которых находятся





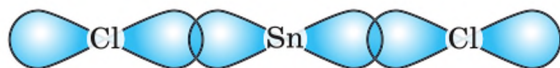
В курсе органической химии сходное противоречие при рассмотрении строения молекулы метана  $\text{CH}_4$  объяснялось с позиций  $sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей. Аналогичным образом объясняется и равноценность связей N—H в ионе аммония: при смешении одной  $2s$ -орбитали и трёх  $2p$ -орбиталей образуются четыре равноценные гибридные  $sp^3$ -орбитали.

Взаимная ориентация  $sp^3$ -гибридных орбиталей — тетраэдрическая. Такую геометрию имеет, например, ион аммония. Взаимная ориентация трёх  $sp^2$ -гибридных орбиталей — тригональная.

ня на  $3p$ -подуровень. Следовательно, электронная конфигурация внешнего уровня атома алюминия в возбуждённом состоянии —  $3s^1 3p^2$ . Занятые электронами орбитали атома алюминия гибридизируются и ориентируются в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Каждое из трёх электронных облаков гибридных  $sp^2$ -орбиталей перекрывается с электронными облаками  $p$ -орбиталей трёх атомов фтора. Тригональная геометрия молекулы определяется триго-

нальным характером ориентации гибридных орбиталей атома алюминия (см. рис. 2.3).

Две *sp*-гибридные орбитали ориентируются под углом  $180^\circ$  друг к другу, т. е. линейно. С подобным случаем мы сталкивались при описании молекулы ацетилена. Другой пример — молекула хлорида олова(II) с *sp*-гибридизацией атомных орбиталей атома олова, имеющая линейную форму:



Как уже отмечалось в курсе органической химии, ковалентные связи могут образоваться при лобовом и боковом перекрывании атомных орбиталей.

Связь, возникающую в результате лобового перекрывания электронных плотностей по линии, проходящей через центры атомов, называют  $\sigma$ -связью (рис. 2.4). Такое перекрывание наиболее выгодно с энергетической точки зрения.

Прочность  $\sigma$ -связи убывает в следующем ряду:



Связь, образующуюся при боковом перекрывании любых орбиталей, кроме *s*-орбиталей, называют  $\pi$ -связью (рис. 2.5).

Между двумя атомами не может существовать более одной  $\sigma$ -связи. Кратные связи представляют собой комбинацию  $\sigma$ -связи и одной  $\pi$ -связи (двойная связь) или  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей (тройная связь). В любом случае  $\sigma$ -связь более прочная, чем  $\pi$ -связь. Однако двойная связь в целом более прочная, чем одинарная, а тройная более прочная, чем двойная. Многие вещества, в молекулах которых имеются кратные связи, с трудом вступают в химические реакции при обычных услови-

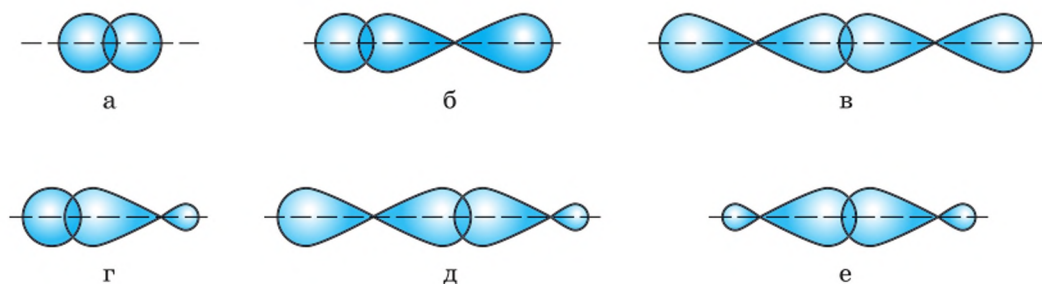


Рис. 2.4. Различные случаи образования  $\sigma$ -связи: а — две *s*-орбитали; б — *s*- и *p*-орбитали; в — две *p*-орбитали при лобовом перекрывании; г — *s*-орбиталь и гибридная орбиталь; д — *p*-орбиталь и гибридная орбиталь; е — две гибридные орбитали



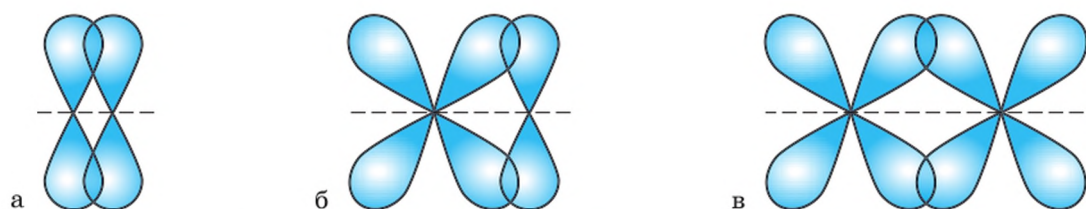


Рис. 2.5. Различные случаи образования  $\pi$ -связи: *а* — две  $p$ -орбитали; *б* —  $d$ - и  $p$ -орбитали; *в* — две  $d$ -орбитали

ях, т. е. химически инертны, например молекулярный азот  $N_2$ , оксид углерода(II) CO и др.

## 2.5. Невалентные взаимодействия

Наряду с ковалентной связью наблюдаются взаимодействия между молекулами, характеризующиеся значительно меньшими величинами энергии связи. Это так называемые *невалентные взаимодействия*.

*Ориентационное взаимодействие* возможно только между полярными молекулами, т. е. диполями. При этом диполи ориентируются таким образом, чтобы между разноимёнными полюсами молекул возникали силы электростатического притяжения (рис. 2.6, *а*).

*Дисперсионное взаимодействие* возможно между неполярными молекулами, так как в них в течение короткого времени наблюдается

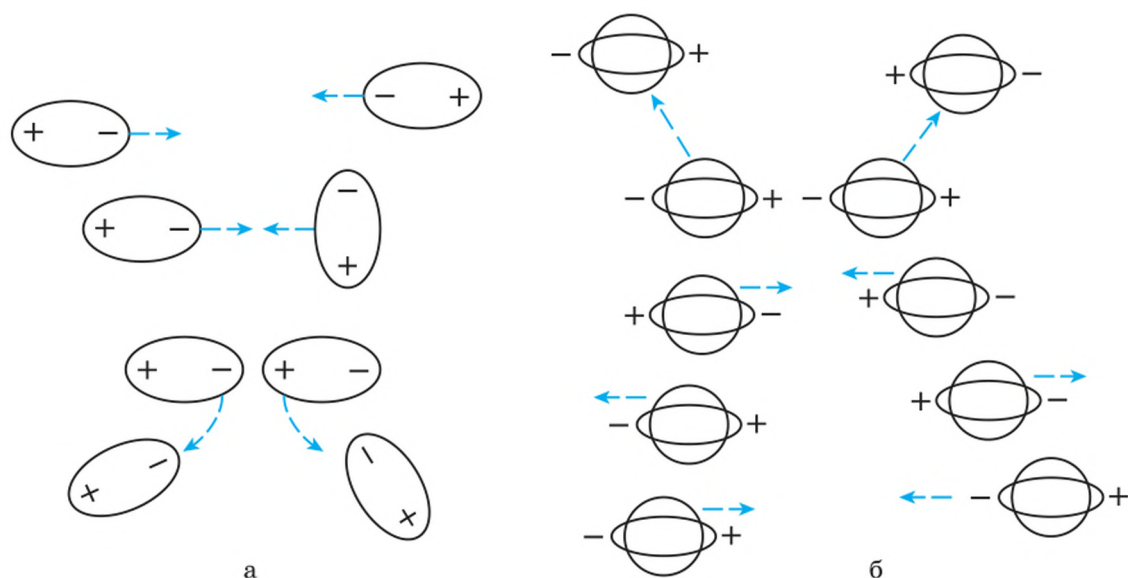


Рис. 2.6. Схемы невалентных взаимодействий: *а* — ориентационного; *б* — дисперсионного

неравномерное распределение электронной плотности, т. е. образуются мгновенные диполи (рис. 2.6, б).

Дисперсионное взаимодействие наиболее универсально; оно характерно вообще для всех веществ, однако оно и самое слабое. Только наличием дисперсионного взаимодействия можно объяснить возможность существования неполярных веществ в твёрдом состоянии. Например, атомы благородных газов удерживаются друг с другом в твёрдом состоянии исключительно за счёт дисперсионного взаимодействия.

Чем больше электронов находится в частице, тем более несимметричным будет в каждое мгновение распределение зарядов, тем сильнее будет дисперсионное взаимодействие. Этим чаще всего объясняется повышение температур плавления и кипения однотипных веществ. Сравните, например, температуры плавления благородных газов: гелий He —  $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; неон Ne —  $-248,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; аргон Ar —  $-189,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; криптон Kr —  $-157,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ксенон Xe —  $-111,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; радон Rn —  $-71,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Энергия связи межмолекулярного взаимодействия на 2—3 порядка меньше (она редко превышает 4—5 кДж/моль), чем энергия ковалентной связи. Существенное отличие межмолекулярных взаимодействий от ковалентной связи заключается в том, что они действуют, как правило, между структурами, которые химически стабильны, и в отсутствие друг друга.

Промежуточное положение по значению энергии связи между ковалентной связью и межмолекулярными взаимодействиями занимает *водородная связь* (10—40 кДж/моль). Она возникает между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильно электроотрицательного элемента, и другим атомом того же или другого электроотрицательного элемента:



где X, Y — атомы элементов, имеющих большую электроотрицательность (фтора, кислорода, азота).

Относительная прочность водородной связи объясняется отсутствием у атома водорода несвязывающих электронов и, следовательно, отсутствием электростатического отталкивания между электронными оболочками атомов.

Водородная связь влияет на химические и физические свойства соединений. Известно, что одноосновные кислоты образуют только средние соли. Однако одноосновная фтороводородная кислота образует и кислую соль  $\text{KNH}_2$  за счёт сильной водородной связи между фтороводородом и фторид-ионом:





Феноменом водородной связи объясняют аномально высокую температуру кипения водородсодержащих соединений фтора, кислорода и азота по сравнению с аналогичными соединениями в каждой из соответствующих им А-групп (табл. 2.3).

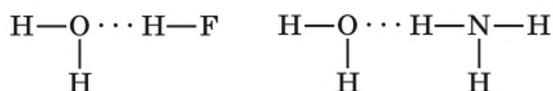
Таблица 2.3

Температуры кипения водородсодержащих соединений элементов IVA—VIIA-групп

Период	IVA-группа	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	VA-группа	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	VIA-группа	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	VIIA-группа	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
2-й	CH <sub>4</sub>	−161	NH <sub>3</sub>	−33	H <sub>2</sub> O	+100	HF	+20
3-й	SiH <sub>4</sub>	−112	PH <sub>3</sub>	−87	H <sub>2</sub> S	−60	HCl	−85
4-й	GeH <sub>4</sub>	−88	AsH <sub>3</sub>	−59	H <sub>2</sub> Se	−42	HBr	−67
5-й	SnH <sub>4</sub>	−52	SbH <sub>3</sub>	−17	H <sub>2</sub> Te	−2	HI	−35

Такая же закономерность наблюдается и при сравнении температур плавления этих соединений.

Возникновением водородных связей во многих случаях объясняется растворимость в воде полярных веществ. Растворение веществ в воде практически всегда связано с нарушением существующих водородных связей, поэтому обычно хорошо растворяются в воде те вещества, которые способны образовывать водородные связи с молекулами воды. Фтороводород, например, неограниченно растворяется в воде, а аммиак очень хорошо:



## 2.6. Кристаллические решётки

В твёрдом агрегатном состоянии большинство веществ находится в кристаллическом состоянии, которое характеризуется высокой степенью упорядоченности частиц (молекул, атомов, ионов) относительно друг друга. Строение кристаллических веществ характеризуют с помощью понятия «кристаллическая решётка».

Неорганические полимеры (стёкла), органические полимеры (многие пластмассы), органические вещества с длинными углеводородными цепочками (парафин, воск и др.) не имеют упорядоченного расположения частиц, т. е. находятся в аморфном состоянии.

Существует четыре основных типа кристаллических решёток: молекулярные, ионные, атомные и металлические. Тип кристаллической решётки определяется характером взаимодействий между частицами, находящимися в узлах кристаллической решётки.

*Молекулярные кристаллические решётки* наименее прочные, так как молекулы удерживаются в узлах кристаллической решётки только за счёт невалентных взаимодействий. Это объясняет низкую прочность таких кристаллических решёток. Расположение в них неполярных молекул, например иода  $I_2$ , белого фосфора  $P_4$ , ромбической серы  $S_8$ , определяется только дисперсионным взаимодействием, а в случае полярных молекул (оксида хрома(VI)  $CrO_3$ , фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  и др.) оно дополняется ориентационным, т. е. диполь-дипольным.

Для веществ с молекулярными кристаллическими решётками характерны низкие температуры плавления и кипения. Практически все вещества, имеющие запах, — с молекулярными решётками. Все вещества, находящиеся при обычных условиях в газообразном или жидком состоянии (кроме ртути), в твёрдом агрегатном состоянии имеют именно молекулярные кристаллические решётки.

Ещё одно важное свойство веществ с рассматриваемым типом кристаллической решётки — способность к возгонке, т. е. переходу из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое. Это обусловлено достаточно узким температурным диапазоном существования жидкого состояния. Обиходное название углекислого газа в твёрдом состоянии — «сухой лёд», так как при обычных условиях он переходит в газообразное состояние, не оставляя следов жидкости. Обычный лёд, т. е. вода в твёрдом состоянии, также возгоняется, но совершенно очевидно, что наблюдать этот процесс можно только при отрицательных температурах ( $t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Межмолекулярные взаимодействия, удерживающие молекулы в узлах молекулярной кристаллической решётки, достаточно легко преодолеваются, поэтому многие вещества с этим типом кристаллической решётки легко растворяются в подходящем растворителе. Сильнополярные вещества преимущественно растворяются в воде, а малополярные и неполярные — в органических растворителях. Например, хлороводород — полярное вещество, его растворимость равна 72,4 г в 100 г воды и 1,9 г в 100 г бензола (при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а иод — неполярное вещество, его растворимость равна 0,034 г в 100 г воды и 16,4 г в 100 г бензола (при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

*Атомные кристаллические решётки* наиболее прочные, так как атомы, находящиеся в узлах такого типа кристаллических решёток, соединяются валентными связями. Вещества с атомными кристаллическими решётками в природе значительно менее распространены, чем с остальными типами кристаллических решёток. К веществам с атом-



ными кристаллическими решётками относятся алмаз, кристаллические модификации кремния и бора. Некоторые сложные вещества также образуют атомную кристаллическую решётку: оксид кремния(IV)  $\text{SiO}_2$  (кристаллическая форма), карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд), оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд и его разновидность — рубин), некоторые модификации пирита  $\text{FeS}_2$ , сульфида цинка  $\text{ZnS}$ .

Вещества с атомными кристаллическими решётками тугоплавкие, т. е. имеют очень высокие температуры плавления, преимущественно более  $2000^\circ\text{C}$  (оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $2050^\circ\text{C}$ , карбид кремния  $\text{SiC}$  —  $2830^\circ\text{C}$ , алмаз —  $3547^\circ\text{C}$ ). Они очень прочные и твёрдые (самый твёрдый минерал — алмаз), практически ни в чём не растворяются.

*Ионные кристаллические решётки* построены из периодически чередующихся катионов и анионов. Находящиеся в узлах кристаллической решётки ионы удерживаются преимущественно за счёт электростатического притяжения. Ион, находящийся в узле кристаллической решётки, имеет электрическое поле, близкое к сферическому, что позволяет ему взаимодействовать с противоположно заряженными ионами в любых направлениях. Строение ионной кристаллической решётки определяется размерами и зарядами ионов.

Все вещества ионного строения при обычных условиях находятся в твёрдом агрегатном состоянии. Ионные кристаллы относительно прочные, однако обрабатываются намного проще по сравнению с монокристаллами, построенными из атомов. Например, относительно крупные кристаллы хлорида натрия измельчаются при производстве пищевой поваренной соли до диаметра от  $\approx 4$  (соль грубого помола) до  $\approx 0,8$  мм (соль мелкого помола).

Вещества с ионной кристаллической решёткой имеют относительно высокие температуры плавления и кипения (например, у хлорида натрия  $\text{NaCl}$  —  $801^\circ\text{C}$  и  $1465^\circ\text{C}$  соответственно). Тугоплавкость объясняет отсутствие запаха веществ с ионными кристаллическими решётками. Вещества, образующие ионные кристаллы, — полярные, поэтому многие из них хорошо растворяются в воде, значительно хуже — в спирте и практически не растворяются в бензоле и других малополярных и неполярных растворителях.

В узлах *металлической кристаллической решётки* находятся атомы и ионы металлов. Как уже было показано, атомы металлов относительно легко теряют электрон, превращаясь в катион. Совокупность электронов, образовавшихся при ионизации атомов, представляет собой обобществлённое электронное облако, так называемый электронный газ. Эти электроны находятся в силовом поле многих ядер. Через очень короткие промежутки времени электроны обобществлённого облака присоединяются к катионам, вновь образуя атомы, но в это же время другие атомы теряют электроны, превращаясь в катионы. В узлах мо-

лекулярных, атомных и ионных кристаллических решёток находятся фиксированные частицы, не изменяющие своей природы. В противоположность этому в узлах металлических решёток происходит постоянное обновление по типу катион — атом — катион — атом и т. д.

Металлические решётки характерны для подавляющего большинства элементов-металлов, исключение составляют германий и  $\alpha$ -олово (серое олово), имеющие атомные кристаллические решётки.

Электроны, постоянно перемещающиеся в пространстве между атомами и катионами, фиксированными в узлах металлических кристаллических решёток, определяют многие физические свойства металлов: теплопроводность и электрическую проводимость, характерный металлический блеск и непрозрачность даже в очень тонких слоях.

Существованием обобществлённого электронного облака объясняется прочность, пластичность и ковкость большинства металлов. Пластичность металлов проявляется в возможности получения из них проволоки и фольги. При перемещении одного слоя металла относительно другого вместе с атомами и катионами, находящимися в узлах кристаллических решёток, перемещается и электронный газ, обуславливая целостность образующихся тонких слоёв. Толщина фольги колеблется обычно в диапазоне от 0,001 до 0,2 мм, самая тонкая фольга получается из золота (до 0,00001 мм).

Атомы металлов различаются по энергии ионизации и, следовательно, по числу электронов обобществлённого электронного облака, т. е. фактически по числу связывающих электронов. Этим объясняется достаточно большая разница в физических свойствах отдельных металлов. Например, их температура плавления колеблется в диапазоне от  $-39$  (ртуть) до  $3422$  °C (вольфрам). Наиболее пластичные металлы — золото, серебро, свинец, медь, олово (оловянную фольгу называют станио́лем), алюминий, а марганец и висмут относятся к хрупким металлам. Наибольшей электрической проводимостью обладают серебро, золото, медь и алюминий, наименьшей — марганец, ртуть, свинец.

В целом наблюдается следующая закономерность: по мере увеличения числа связывающих электронов увеличиваются плотность, твёрдость, температура плавления. Наименее прочные решётки имеют щелочные металлы: они мягкие, легко режутся ножом, среди них находится самый лёгкий металл — литий ( $\rho = 0,53$  г/см<sup>3</sup>). Наиболее прочные кристаллические решётки у металлов VB—VIIIВ-групп периодической системы химических элементов. Осмий, элемент VIIIВ-группы, — самый тяжёлый металл ( $\rho = 22,5$  г/см<sup>3</sup>). Самый твёрдый металл — хром, элемент VIB-группы. В этой же группе находится и самый тугоплавкий металл — вольфрам.

Металлы растворяются друг в друге, образуя сплавы, многие из которых широко используют в промышленности.



## УПРАЖНЕНИЯ

1. Укажите характер химических связей между всеми атомами в следующих веществах:

- |                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| 1) оксид азота(II); | 5) хлорид натрия;    |
| 2) сульфат натрия;  | 6) фторид кислорода; |
| 3) водород;         | 7) аммиак;           |
| 4) фосфат натрия;   | 8) карбонат бария.   |

2. Приведите примеры соединений, в состав которых входят

1) анион с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  и катион с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6$ ;

2) анион с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6$  и катион с конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Одно из положений атомно-молекулярного учения (вторая половина XIX в.) гласит: «Все вещества состоят из молекул». Объясните важность этого утверждения для естествознания того периода. Критически оцените это положение, учитывая развитие химической науки в XX в., и подготовьтесь к его обсуждению в классе.

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Элементы, у каждого из которых электроотрицательность больше, чем у кремния, — это

- |            |           |          |           |
|------------|-----------|----------|-----------|
| 1) Mg и Al | 2) P и Al | 3) P и C | 4) C и Ge |
|------------|-----------|----------|-----------|

2. Наиболее полярна связь

- |         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| 1) Be—C | 2) Be—N | 3) Be—F | 4) Be—P |
|---------|---------|---------|---------|

3. При взаимодействии простых веществ, образованных атомами элементов с порядковыми номерами 15 и 35 в периодической системе химических элементов, возникает связь

- 1) ковалентная полярная
- 2) ковалентная неполярная
- 3) ионная
- 4) металлическая

4. Установите соответствие между названием вещества и типом его кристаллической решётки.

- | Название вещества    | Тип кристаллической решётки |
|----------------------|-----------------------------|
| А) оксид кремния(IV) | 1) металлическая            |
| Б) сульфат натрия    | 2) атомная                  |
| В) свинец            | 3) молекулярная             |
| Г) фосфорная кислота | 4) ионная                   |
5. К веществам немолекулярного строения относят
- |              |            |
|--------------|------------|
| 1) $H_2SO_4$ | 4) KCl     |
| 2) $K_2SO_4$ | 5) $SiO_2$ |
| 3) HCl       | 6) $CO_2$  |

## ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ К ГЛАВЕ 1

Федеральный центр информационно-образовательных ресурсов (ФЦИОР) (<http://fcior.edu.ru/>), модули:

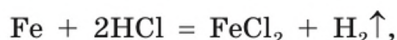
- Основные сведения о строении атома. Модели строения атомов.
- Основные сведения о строении атома. Модели строения атомов (углублённый уровень сложности).
- Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и строение атомов. Значение периодического закона.
- Механизмы образования химических связей.
- Механизмы образования химических связей (углублённый уровень сложности).
- Понятие о полярных молекулах. Диполи воды. Образование водородной связи. Единая природа химических связей (углублённый уровень сложности).
- Водородная связь.
- Тренажёр «Сходство и различия между ковалентной, ионной и металлической связями».
- Тренажёр «Кристаллические решётки».
- Тренажёр «Заполнение электронных оболочек атомов элементов».
- Тренажёр «Периодические закономерности в строении атомов».
- Тесты по теме «Основные сведения о строении атомов».
- Тесты по теме «Основные сведения о строении атомов» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Периодические закономерности в строении атомов».
- Тесты по теме «Химическая связь».
- Тесты по теме «Химическая связь» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Водородная, ионная и металлическая связи».
- Тесты по теме «Водородная, ионная и металлическая связи» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Ковалентная связь».
- Тесты по теме «Ковалентная связь» (углублённый уровень сложности).

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ

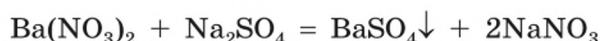
### § 3. Элементы химической термодинамики

#### 3.1. Реакции самопроизвольные и несамопроизвольные

Многие химические реакции протекают без каких-либо внешних воздействий, т. е. без поступления энергии извне, например взаимодействие металлов с кислотами:



образование осадков при взаимодействии солей в растворах:



Некоторые реакции начинаются только после достижения определённой температуры, после чего протекают самопроизвольно.

Реакции, протекающие без поступления энергии извне, называют **самопроизвольными реакциями**.

Так, для начала реакции между алюминием и серой смесь нагревают, после чего дальнейшего нагревания не требуется:



Самопроизвольная реакция, протекающая с выделением тепловой и световой энергии, — *горение* — начинается после достижения температуры воспламенения.

Существуют и такие реакции, которые без поступления энергии извне не протекают. Для обжига известняка необходимо постоянно поддерживать в печи температуру 1100 °C:

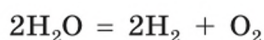


Синтез углеводов в хлоропластах листьев растений протекает при постоянном воздействии света:





Разложение воды проводят под действием электрического тока:



Реакции, протекающие только при постоянном поступлении энергии извне, называют *несамопроизвольными* или *вынужденными*.

Для любой реакции переход из любого произвольно выбранного состояния в другое в одном направлении будет самопроизвольным, а в противоположном — вынужденным.

Вопрос о том, в каком направлении процесс будет протекать самопроизвольно, а в каком только при наличии внешних энергетических воздействий, — один из основных в химии, особенно в её прикладных областях, в частности в биологической химии. Ответ на этот вопрос даёт химическая термодинамика.

### 3.2. Термодинамические системы и процессы

*Химическая термодинамика* — раздел химии, изучающий превращения энергии в ходе химических процессов (реакций) и физико-химических процессов (фазовые переходы: плавление, кипение и т. д.). Объект изучения называют термодинамической системой; вся остальная часть материального мира — окружающая среда.

**Термодинамическая система** — это тело или группа тел, отделённых от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.

*Открытая термодинамическая система* обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией. *Закрытая термодинамическая система* обменивается с окружающей средой только энергией.

Принципиально возможны два различных способа обмена энергией: *работа* (упорядоченная форма) и *теплота* (неупорядоченная форма).

При передаче энергии в форме работы из термодинамической системы в окружающую среду система развивает определённым образом направленную силу, при этом изменяются макроскопические параметры: объём, площадь и т. п. Совершаемая работа может быть, например, механической и электрической. За счёт окисления горючего в ограниченном объёме совершается механическая работа, отправляющая в полёт ядро из пушки, космическую ракету и т. д. Окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе, вырабатывает электрический ток, необходимый для работы автономных устройств: от простого фонаря до мобильного телефона, кинокамеры, ноутбука.

Механическая и электрическая работа относится к полезной работе. Реакции можно проводить и в отсутствие полезной работы. Реакции,

протекающие с выделением или поглощением газообразных продуктов, всегда сопровождаются работой расширения-сжатия. Например, при взаимодействии хлората калия с соляной кислотой выделяется газообразный хлор:



Газ выделяется из системы в окружающую среду, при этом совершается работа расширения: термодинамическая система совершает работу над окружающей средой,  $W > 0$ .

При растворении хлора в горячей щёлочи газ (хлор) поглощается системой:



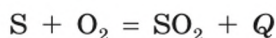
Окружающая среда совершает работу над термодинамической системой,  $W < 0$ .

Такие и подобные им реакции невозможно провести без работы расширения-сжатия, поскольку это имманентное (неотъемлемое) свойство реакции. В изобарном процессе, т. е. процессе, протекающем при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ), работа расширения-сжатия равна  $p\Delta V$ .

Энергия в форме теплоты передаётся посредством совокупности микроскопических процессов взаимодействия (столкновений) молекул в ходе их теплового движения (без образования химической связи).

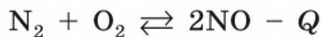
Реакции, в которых теплота выделяется в окружающую среду (под термодинамической системой подразумевается сама реакция), называют **экзотермическими**,  $Q > 0$ .

Например:



Реакции, в которых теплота поглощается из окружающей среды, называют **эндотермическими**,  $Q < 0$ .

Например:



При обмене энергией с окружающей средой происходит изменение внутренней энергии термодинамической системы.

*Внутренняя энергия  $U$*  — энергия системы, состоящая из кинетической энергии движения составляющих её частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.



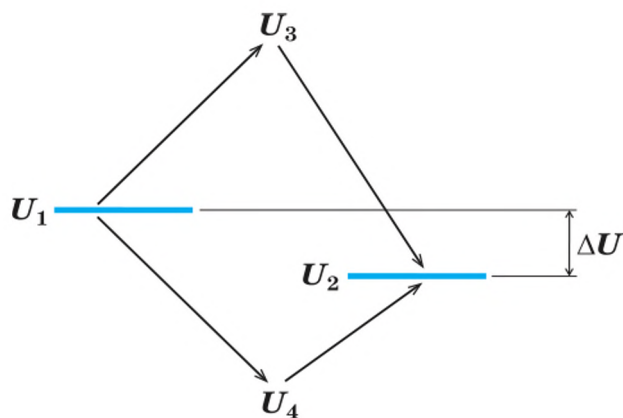


Рис. 3.1. Изменения  $U$  по пути  $U_1 \rightarrow U_3 \rightarrow U_2$  и по пути  $U_1 \rightarrow U_4 \rightarrow U_2$  одинаковы и равны  $\Delta U = U_1 - U_2$

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  зависит только от исходного и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода (рис. 3.1).

Экспериментальных способов определения запаса внутренней энергии системы не существует, однако можно измерить изменение величины ( $\Delta U$ ) в ходе термодинамического процесса: принять запас внутренней энергии термодинамической системы в каком-либо состоянии за 0 и вести дальнейший отсчёт изменения от выбранного состояния.

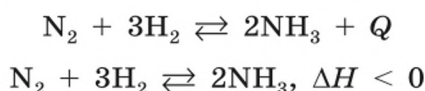
### 3.3. Энтальпия и энтропия

Самопроизвольное протекание процесса определяют энтальпия ( $H$ ) и энтропия ( $S$ ).

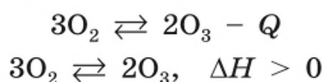
Изменение *энтальпии* ( $\Delta H$ ) равно изменению внутренней энергии в реакциях, не сопровождающихся выделением и поглощением газов. В общем случае изменение энтальпии больше изменения внутренней энергии на величину работы расширения-сжатия:

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

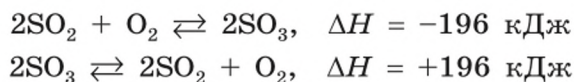
По этой причине более правильный критерий отнесения реакций к экзотермическим или эндотермическим не тепловой эффект реакции, а изменение энтальпии. Обратите внимание, что знаки теплового эффекта ( $Q$ ) и изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) противоположны. Примерами могут служить экзотермическая реакция синтеза аммиака:



и эндотермическая реакция синтеза озона из кислорода:



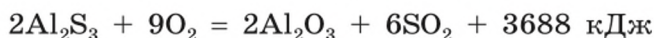
Для обратимых реакций одно направление соответствует экзотермическому процессу, другое — эндотермическому, причём значения  $\Delta H$  равны по абсолютной величине:



Изменение внутренней энергии, изменение энтальпии, тепловой эффект реакции измеряют в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

Значения энтальпии реакции  $\Delta H$  и теплового эффекта реакции  $Q$  зависят от количества веществ в системе. На этом основаны простейшие термохимические расчёты. Покажем один пример расчётов теплового эффекта реакции.

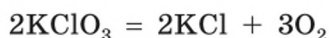
На основании термохимического уравнения



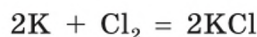
можно, например, рассчитать количество теплоты, выделяющееся при образовании 1 моль оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $Q = 3688 : 2 = 1844 \text{ кДж}$ ), или при образовании 1 моль оксида серы(IV)  $\text{SO}_2$  ( $Q = 3688 : 6 = 615 \text{ кДж}$ ), или при окислении 3 моль сульфида алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  ( $Q = 1,5 \cdot 3688 = 5532 \text{ кДж}$ ).

*Энтропия* характеризует степень упорядоченности частиц в термодинамической системе.

В реакциях разложения происходит разупорядочение атомов, например:



Энтропия при этом возрастает ( $\Delta S > 0$ ). В реакциях соединения наблюдается обратная закономерность: атомы, находившиеся в составе нескольких веществ, в результате образуют одно вещество, в котором атомы располагаются более упорядоченно. Энтропия при этом уменьшается ( $\Delta S < 0$ ):



Для индивидуального вещества энтропия всегда увеличивается с увеличением температуры. При абсолютном нуле (0 К) энтропия правильно образованного кристалла индивидуального вещества равна нулю. По мере увеличения температуры усиливаются вращательно-колебательные движения частиц, энтропия возрастает. При переходе вещества в жидкое состояние энтропия резко увеличивается. Такой же



скачок энтропии наблюдается при переходе жидкости в газ. Единица измерения энтропии — джоуль на кельвин (Дж/К).

Самопроизвольное протекание эндотермических реакций, например разложение угольной кислоты, возможно за счёт увеличения энтропии:



### 3.4. Энергия Гиббса. Энтальпийный и энтропийный факторы

Влияние одновременно и энтальпии, и энтропии на самопроизвольное протекание реакции учитывается с помощью *энергии Гиббса* ( $G$ ). Изменение энергии Гиббса в ходе реакции включает *энтальпийный* ( $\Delta H$ ) и *энтропийный* ( $\Delta S$ ) факторы:

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

где  $T$  — температура (К).

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции служит критерием самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе. Для самопроизвольных реакций:

$$\Delta G < 0$$

Вынужденные, несамопроизвольные процессы сопровождаются увеличением энергии Гиббса:

$$\Delta G > 0$$

Самопроизвольное течение реакции может контролироваться как энтальпийным фактором ( $\Delta H$ ), так и энтропийным фактором ( $T\Delta S$ ).

Для реакций, характеризующихся выделением теплоты  $\Delta H < 0$  и уменьшением порядка в системе  $\Delta S > 0$ , энергия Гиббса обязательно убывает, т. е.  $\Delta G < 0$ , и такие реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах, так как оба фактора способствуют протеканию процесса. Пример такой реакции — гидролиз белка.

Наоборот, при поглощении теплоты  $\Delta H > 0$  и увеличении порядка в системе  $\Delta S < 0$  самопроизвольное течение реакций невозможно, так как энергия Гиббса в любом случае возрастает. Оба фактора препятствуют самопроизвольному протеканию реакции. Пример — фотосинтез, т. е. образование глюкозы и кислорода из углекислого газа и воды.

Несогласованное действие факторов наблюдается в двух случаях.

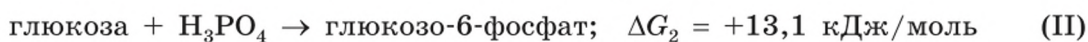
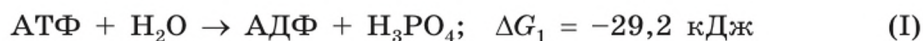
1.  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ ; самопроизвольному протеканию реакции способствует энтропийный фактор, отрицательное значение изменения энергии Гиббса возможно при соотношении  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , т. е. при достаточно высоких температурах. Примером процессов этого типа служит тепловая денатурация белков.

2.  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ ; благоприятствующий фактор — энтальпийный, соотношение  $\Delta G < 0$  наблюдается при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , т. е. при достаточно низких температурах. Пример процессов этого типа — гидратация белков.

### 3.5. Принцип энергетического сопряжения

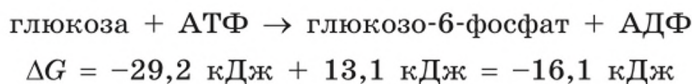
Термодинамические системы, в которых протекают самопроизвольные реакции ( $\Delta G < 0$ ), могут совершать химическую работу: синтез веществ в вынужденных реакциях ( $\Delta G > 0$ ). В биологической химии такой феномен называют *принципом энергетического сопряжения*. Он заключается в том, что энергия, необходимая для протекания реакции, характеризующейся  $\Delta G > 0$ , поступает за счёт осуществления самопроизвольной реакции, причём в этих двух реакциях есть общее вещество, называемое интермедиатом.

В энергетическое сопряжение вступают реакции, характеризующиеся большой убылью энергии Гиббса; в основном это реакции гидролиза АТФ. В условиях организма гидролиз АТФ сопровождается переносом фосфата на другую молекулу. Например, при образовании сложного эфира глюкозы и фосфорной кислоты одновременно протекают две реакции, которые можно представить следующей схемой:



Образование глюкозо-6-фосфата из глюкозы — реакция II — возможно только в результате энергетического сопряжения с реакцией I, характеризующейся большой убылью энергии Гиббса. Интермедиатом в этой реакции служит фосфорная кислота.

Суммарно протекающий процесс можно представить следующим образом:



### 3.6. Химическое равновесие. Константа химического равновесия

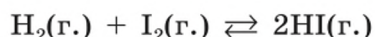
Химическое равновесие устанавливается в системах, в которых протекают обратимые химические реакции.

**Обратимой химической реакцией** называют такую реакцию, продукты которой взаимодействуют между собой при тех же условиях, при которых они получены, образуя некоторые количества исходных веществ.



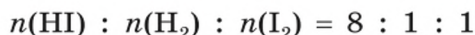
**Химическое равновесие** — это состояние обратимой химической реакции, при котором концентрации исходных и образующихся веществ в данных условиях не изменяются со временем.

Классический пример обратимой реакции — синтез иодоводорода из простых веществ:



При нагревании смеси водорода и иода в молярном соотношении 1 : 1 в закрытом сосуде при 356 °С реакция идёт только до тех пор, пока не образуется 80 % иодоводорода от теоретически ожидаемого. После этого состав смеси остаётся неизменным, он характеризуется молярным соотношением  $n(\text{HI}) : n(\text{H}_2) : n(\text{I}_2) = 8 : 1 : 1$ .

При нагревании иодоводорода в закрытом сосуде при 356 °С реакция идёт только до тех пор, пока не разложится 20 % иодоводорода. И в этом случае состав смеси останется неизменным:



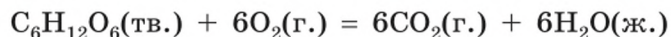
Очевидно, что образующийся иодоводород в тех же условиях, в которых он получен, способен образовывать исходные вещества — иод и водород.

**Необратимой химической реакцией** называют такую реакцию, продукты которой практически не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях, при которых они получены, с образованием исходных веществ.

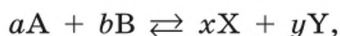
Примерами практически необратимых химических реакций могут служить каталитическое разложение бертолетовой соли



и горение глюкозы



Предположим, что обратимая реакция, схема которой



протекает в гомогенной, т. е. однородной, среде. В состоянии равновесия отношение концентраций всех веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет постоянным:

$$K = \frac{c^x(\text{X})c^y(\text{Y})}{c^a(\text{A})c^b(\text{B})}$$

Величину  $K$  в приведённом выражении называют *константой химического равновесия*. Константа равновесия показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (X и Y), константа равновесия имеет значение больше 1, и это значение тем больше, чем больше концентрации веществ X и Y по сравнению с концентрациями веществ A и B. И наоборот, если в состоянии равновесия преобладают исходные вещества (A и B), константа равновесия имеет значение меньше 1, и это значение тем меньше, чем больше концентрации A и B по сравнению с концентрациями веществ X и Y.

Обратимым реакциям соответствуют значения констант равновесия, находящихся в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^5$ . Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым реакциям. Реакции, имеющие константы равновесия больше  $1 \cdot 10^5$ , протекают практически только в прямом направлении. Наоборот, реакции с  $K < 1 \cdot 10^{-5}$  в прямом направлении практически не идут.

### 3.7. Смещение химического равновесия

Внешние воздействия на равновесную систему (изменение температуры, концентрации исходных или образующихся веществ, в большинстве случаев — давления) выводят её из состояния равновесия. В системе при этом развивается процесс, направленный в сторону уменьшения оказанных внешних воздействий и установления нового состояния равновесия при изменившихся условиях.

*Принцип смещения химического равновесия* в общем виде был сформулирован французским физикохимиком А. Ле Шателье (1884). Термодинамическое обоснование этого принципа дал немецкий физик К. Ф. Браун в 1887 г.

Если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменив какое-нибудь из условий, то в результате протекающих в ней процессов равновесие начнёт смещаться в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.

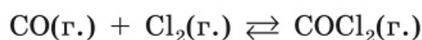
На положение равновесия не влияет: 1) масса твёрдых веществ; 2) присутствие катализатора.

Изменение давления влияет на положение равновесия только тех реакций, в которых изменяется количество вещества газов.

*Увеличение давления способствует смещению равновесия в сторону меньшего объёма.*

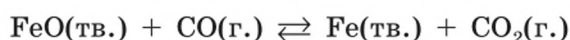


Например, в реакции синтеза фосгена



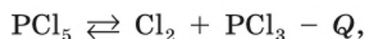
из двух объёмов газов (слева) образуется один объём газа (справа), т. е. при протекании реакции давление уменьшается. Увеличение давления вызовет сопротивление равновесной системы: она будет стремиться к уменьшению давления, т. е. к синтезу дополнительного количества фосгена. Равновесие сместится вправо. Уменьшение давления вызовет противоположный эффект: смещение равновесия влево.

В реакции восстановления оксида железа(II) оксидом углерода(II) количество вещества газа не изменяется, следовательно, изменение давления не окажет влияния на положение равновесия:



*Увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.*

Для реакций, уравнения которых



увеличение температуры смещает равновесие первой реакции влево (прямая реакция — экзотермическая, обратная — эндотермическая), а второй реакции вправо.

Увеличение концентрации исходных веществ или уменьшение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Например, в реакции синтеза аммиака



повышению выхода аммиака, т. е. смещению равновесия вправо, в сторону прямой реакции, способствует добавление в реакционную систему водорода и азота и удаление аммиака. Удаление водорода и азота из равновесной системы, а также добавление в неё аммиака вызовут противоположное действие — уменьшение выхода аммиака, т. е. смещение равновесия влево, в сторону обратной реакции.

На принципе смещения равновесия основано такое универсальное свойство живых систем, как *гомеостаз* — относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость физиологических функций.

Организм взрослого человека характеризуется относительным постоянством многих параметров, в том числе биохимических показателей, представляющих собой, по существу, концентрации биологически активных веществ. Однако такое состояние нельзя назвать равновесным,

так как оно неприменимо к открытым системам. Организм человека, как любая живая система, постоянно обменивается с окружающей средой различными веществами: потребляет питательные вещества и выделяет продукты их окисления и распада. Следовательно, для организма характерно *стационарное состояние*, определяемое как постоянство параметров при постоянной скорости обмена системы с окружающей средой веществом и энергией.

### ЗАДАЧИ

1. При образовании 1 моль оксида лития из простых веществ выделяется 598 кДж теплоты. В реакцию вступил литий массой 21 г. Чему равно количество выделившейся при этом теплоты?

2. В реакцию вступил хлор объемом 11,2 л (н. у.). Вычислите, какое количество теплоты выделилось в соответствии с термохимическим уравнением



3. При взаимодействии аммиака с хлором образуются азот и хлорид аммония. Образование 1 моль хлорида аммония по этой реакции сопровождается выделением 253 кДж теплоты. Вычислите, какое количество теплоты выделится, если в реакцию ввести 89,6 л аммиака (н. у.) и 67,2 л (н. у.) хлора.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Ответьте на вопросы и подготовьтесь к их обсуждению в классе. Необходимые дополнительные сведения найдите в различных источниках информации, включая интернет-ресурсы.

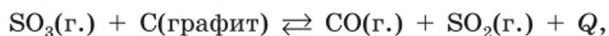
1. Можно ли теоретически или экспериментально определить энтальпию и энтропию произвольно выбранной термодинамической системы?

2. Для последовательной реакции, состоящей из двух стадий, изменения энтальпии и энтропии на каждой стадии равны  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ ,  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$  соответственно. Что можно сказать о суммарном изменении  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для последовательной реакции в целом?

3. Некоторая термодинамическая система состоит из двух частей, каждая из которых характеризуется значениями энтальпии и энтропии:  $H_1$  и  $S_1$ ,  $H_2$  и  $S_2$  соответственно. Что можно сказать о суммарном значении энтальпии и энтропии для термодинамической системы в целом?

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Равновесие реакции, уравнение которой



можно сместить вправо

1) увеличением давления

3) удалением оксида серы(VI)

2) добавлением оксида серы(VI)

4) увеличением температуры

2. Увеличение давления в реакции, уравнение которой

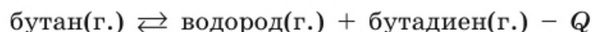


сместит положение равновесия в ту же сторону, что и следующее воздействие



- 1) удаление углекислого газа
- 2) увеличение температуры
- 3) добавление метана
- 4) уменьшение температуры

3. Увеличение выхода бутадиена по реакции, схема которой

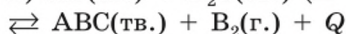
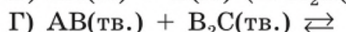
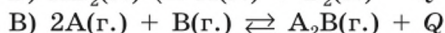
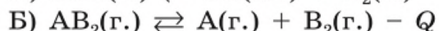
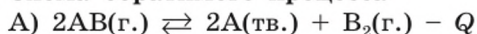


(коэффициенты не расставлены), достигается

- 1) уменьшением давления
- 2) добавлением в реакционную смесь водорода
- 3) охлаждением реакционной смеси
- 4) увеличением давления

4. Установите соответствие между схемой обратимых процессов и изменениями внешних параметров, необходимых для смещения равновесия вправо.

**Схема обратимого процесса**



**Изменения внешних параметров**

- 1) увеличение температуры, уменьшение давления
- 2) увеличение температуры, увеличение давления
- 3) уменьшение температуры, увеличение давления
- 4) уменьшение температуры, уменьшение давления

5. Увеличение давления сместит положение равновесия вправо в реакциях, уравнения которых

- 1)  $\text{H}_2\text{(г.)} + \text{Br}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons 2\text{HBr(г.)}$
- 2)  $3\text{O}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons 2\text{O}_3\text{(г.)}$
- 3)  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(г.)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(г.)}$
- 4)  $\text{CS}_2\text{(г.)} + 3\text{O}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(г.)} + 2\text{SO}_2\text{(г.)}$
- 5)  $4\text{HCl(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2\text{(г.)} + 2\text{H}_2\text{O(г.)}$
- 6)  $\text{SO}_2\text{(г.)} + \text{NO}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{(г.)} + \text{NO(г.)}$

## ПРОЕКТЫ

1. Экспериментальное определение стандартной энтальпии реакции нейтрализации.
2. Экспериментальное определение стандартной энтальпии растворения соли аммония в воде.
3. Экспериментальное определение стандартной энтальпии растворения щёлочи в воде.

## § 4. Элементы химической кинетики

### 4.1. Общие представления о механизмах реакций

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, их зависимость от различных факторов и механизмы реакций.

Для достижения состояния равновесия многих обменных реакций, происходящих в растворах, требуется так мало времени, что можно говорить о мгновенном протекании процесса. Такие реакции называют *квазимгновенными*. В других случаях скорость процесса, наоборот, предельно мала; заметные изменения концентраций участников реакции не регистрируются в течение длительного времени. Это даёт основание считать, что в данных условиях реакция практически не протекает.

Последовательность и характер стадий химических реакций называют *механизмом реакции*.

По механизму различают простые и сложные реакции. Простые реакции осуществляются посредством однотипных элементарных актов.

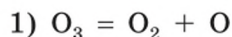
*Элементарный акт* — единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных веществ.

Для осуществления сложных реакций необходимы разнотипные (не менее двух) элементарные акты. Все биохимические реакции сложные.

Определить механизм реакции, исходя из стехиометрического уравнения, невозможно. Так, разложение озона, описываемое простым уравнением



представляет собой сложную реакцию, протекающую по следующему механизму:



Различают мономолекулярные и бимолекулярные элементарные акты. Мономолекулярные элементарные акты представляют распад какой-либо частицы, например первый элементарный акт разложения озона. В ходе этого элементарного акта образовались одна частица конечного продукта (молекула кислорода) и частица промежуточного продукта (атомарный кислород).

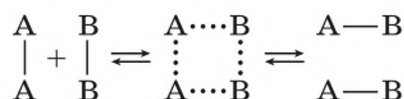
Бимолекулярные элементарные акты — столкновение двух разных частиц, например второй элементарный акт разложения озона. При столкновении частиц исходного и промежуточного веществ образуются частицы продукта.

Описаны единичные случаи тримолекулярных элементарных актов. Одновременное столкновение трёх частиц определённого вида имеет очень низкую статистическую вероятность.

Столкновения, приводящие к взаимодействию частиц, происходят не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени, при этом возникает переходное состояние. В упрощённом виде переходное со-



стояние можно представить как некую совокупность атомов, в которой старые химические связи ещё не разрушены до конца, а новые связи ещё не образовались в полной мере:

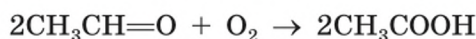
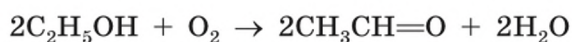


Переходное состояние нестабильно и существует не более  $10^{-13}$  с. Оно может затем перейти в частицы продуктов реакции (молекулы АВ) или в частицы исходных веществ (молекулы  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$ ).

Различают следующие типы сложных реакций: параллельные, последовательные, сопряжённые, цепные. Рассмотрим первые два типа реакций.

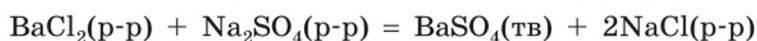
Для *параллельных реакций* характерно протекание нескольких процессов с участием одних и тех же исходных веществ. Эти процессы завершаются образованием разных продуктов реакции. Практически любая реакция взаимодействия металла с азотной кислотой сопровождается образованием трёх-четырёх (до пяти) продуктов восстановления. Например, при растворении железа в азотной кислоте средней концентрации наряду с нитратом железа(III) и водой образуются оксиды азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), азот  $\text{N}_2$  и нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

В *последовательных реакциях* образование конечного продукта реакции из исходных веществ происходит не непосредственно, а обязательно через ряд промежуточных продуктов. Например, окисление этанола  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  до уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  проходит через стадию образования альдегида  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ . Так реакция протекает *in vitro* (в лабораторных условиях) и *in vivo* (в организме):

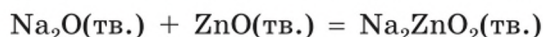
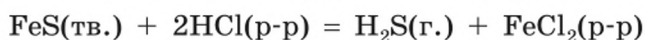
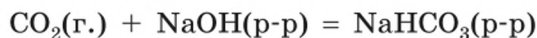


В живых организмах последовательность определённых реакций представляет собой *метаболический путь*. Метаболические пути состоят как из последовательных, так и из параллельных реакций.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции. В *гомогенных реакциях* все исходные вещества находятся в однородной системе. Примерами служат все реакции, протекающие в газовых фазах, а также при смешивании двух растворов:



В *гетерогенных реакциях* исходные вещества находятся в неоднородной системе:



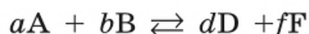
## 4.2. Скорость реакции

Скорость гетерогенной реакции зависит от величины поверхности раздела участвующих в реакции веществ. Чем больше поверхность раздела, тем быстрее протекает реакция. Если взаимодействие происходит на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, интенсификация процесса достигается перемешиванием. Для ускорения реакций с участием твёрдых веществ их измельчают до необходимой степени.

Скорость гетерогенной реакции не зависит от массы твёрдого вещества.

**Скорость гомогенной реакции** определяется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени.

Скорость химической реакции в общем случае не остаётся постоянной в течение всего времени её протекания. Рассмотрим обратимую реакцию, схема которой



На рисунке 4.1 показано, что скорость прямой реакции (образование веществ D и F) уменьшается по мере расходования исходных ве-

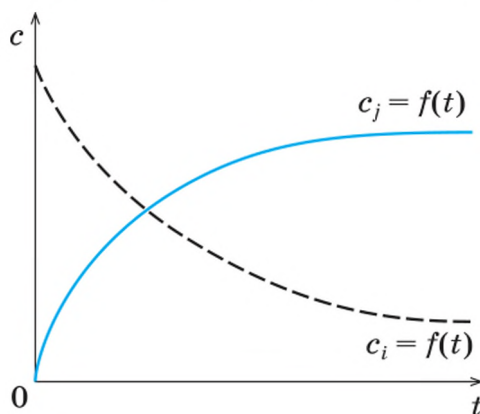


Рис. 4.1. Изменение концентраций исходных веществ ( $c_i$ ) и продуктов ( $c_j$ ) со временем ( $t$ )



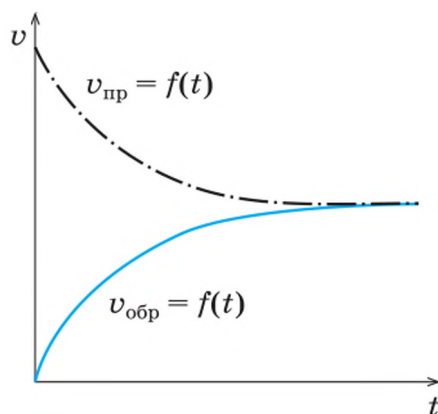


Рис. 4.2. Изменение скорости прямой ( $v_{\text{пр}}$ ) и обратной ( $v_{\text{обр}}$ ) реакций со временем ( $t$ )

ществ (А и В), а скорость обратной реакции увеличивается по мере накопления продуктов реакции (D и F).

В тот момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравниваются, система перейдёт в состояние химического равновесия (рис. 4.2).

Рассмотрим понятие *средняя скорость в данном интервале времени  $\Delta t$*  (рис. 4.3):

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Средняя скорость будет тем точнее, чем меньше выбран интервал  $\Delta t$ . Размерность скорости химической реакции — концентрация/время, наиболее употребляемая единица измерения — моль/(л · с).

Скорость химической реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Скорость гомогенной реакции зависит

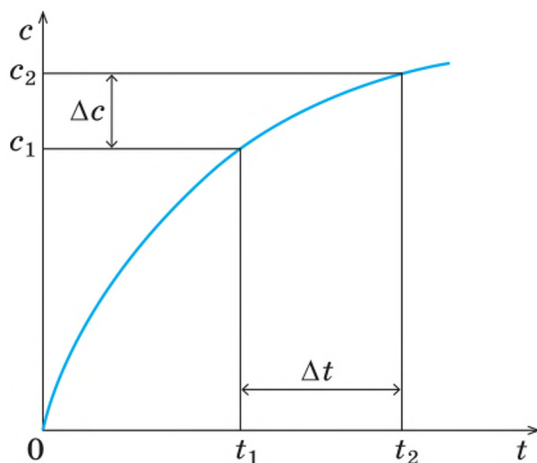
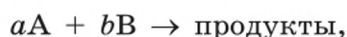


Рис. 4.3. Определение средней скорости реакции в интервале времени  $t_2 - t_1$

от концентрации реагентов. Скорость всех реакций зависит от температуры, многих реакций — от присутствия катализаторов или действия каких-либо иных факторов (электромагнитного излучения, ультразвукового воздействия, ударной волны и др.). Скорость реакции не зависит от объёма реакционной смеси: она одинакова как во всём объёме, так и в произвольно выбранной части этого объёма.

#### 4.3. Кинетические уравнения. Константа скорости реакции

Зависимость скорости химической реакции от концентрации характеризуется кинетическим уравнением. Например, для реакции, схема которой



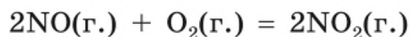
$$v = kc^p(A)c^q(B),$$

где  $p, q$  — эмпирические, т. е. найденные экспериментальным путём, коэффициенты, не обязательно совпадающие со стехиометрическими коэффициентами  $a$  и  $b$ ,  $k$  — *константа скорости реакции*, размерность которой зависит от значений  $p, q$ . Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентрации.

Величина  $p + q$  определяет *порядок кинетического уравнения реакции*, который показывает, каким образом скорость реакции зависит от концентрации реагентов. Чаще всего порядок кинетического уравнения может принимать значения 0, 1 и 2.

Для сложных реакций кинетические уравнения не связаны со стехиометрическими уравнениями, показывающими количественные соотношения реагентов и продуктов химической реакции. Реакции окисления кислородом оксида азота(II) и оксида серы(IV) имеют схожие стехиометрические уравнения, но совершенно разные кинетические уравнения.

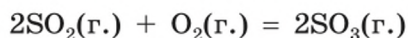
Для гомогенного окисления оксида азота(II) кислородом



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = kc^2(\text{NO})c(\text{O}_2)$$

Скорость каталитического окисления оксида серы(IV) на поверхности платины в условиях избытка кислорода

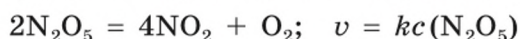
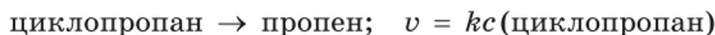




рассчитывают по кинетическому уравнению

$$v = k \frac{c(\text{SO}_2)}{\sqrt{c(\text{SO}_3)}}$$

Разные по форме стехиометрические уравнения могут иметь одинаковые кинетические уравнения:



Кинетические расчёты позволяют ответить на следующие вопросы:

1. Сколько времени требуется для уменьшения концентрации исходного вещества до заданного уровня? (Так, например, можно определить оптимальные промежутки времени между приёмами лекарственного средства.)

2. Какой будет концентрация исходного вещества по истечении заданного периода времени? (Так оценивается, например, остаточное количество токсиканта.)

При  $p + q = 0$  порядок кинетического уравнения — нулевой. По нулевому порядку могут протекать следующие процессы:

- фотохимические реакции, скорость которых определяется количеством поглощённого света;
- каталитические реакции, скорость которых зависит от концентрации только катализатора;
- реакции, в которых убыль исходного вещества постоянно восполняется его поступлением.

Многие ферментативные реакции протекают по нулевому порядку. Реакции нулевого порядка протекают с постоянной скоростью  $v = k$ .

Обозначим исходную концентрацию  $c_0$ , а концентрацию в момент времени  $t$  —  $c_t$ . Кинетическое уравнение нулевого порядка для двух концентраций имеет следующий вид:

$$c_0 - c_t = kt$$

Важной характеристикой реакции служит *период полупревращения*  $t_{0,5}$  — время, за которое в реакцию вступает половина исходного вещества. Для реакций нулевого порядка

$$t_{0,5} = \frac{c_0}{2k}$$

Если скорость реакции зависит от концентрации только одного из реагирующих веществ, то порядок кинетического уравнения — *первый*:  $v = kc$ . Кинетическое уравнение для двух концентраций и период полупревращения в этом случае имеет следующий вид:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt$$

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k}$$

Кинетические уравнения первого порядка очень удобны для расчётов, так как константа скорости имеет размерность время<sup>-1</sup>, единица измерения — секунда<sup>-1</sup> (с<sup>-1</sup>), т. е. не зависит от способа выражения концентрации. Поэтому в приведённое выше уравнение вместо молярных концентраций  $c_0$  и  $c_t$  можно подставлять, например, массовые или молярные доли.

Очень важно также, что период полупревращения реакций первого порядка не зависит от концентрации и остаётся постоянной величиной во время проведения реакции. Для радионуклидов аналогичную величину называют *периодом полураспада*, а для лекарственных препаратов — *периодом полувыведения* (из организма). Рассмотрим два примера применения кинетических уравнений первого порядка.

**Пример 1.** При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий изотоп иридий-192 (период полураспада равен 74,08 суток). Какая часть препарата останется в опухоли через 10 суток?

*Решение.* По периоду полураспада вычислим константу скорости:

$$k = \frac{0,69}{t_{0,5}} = \frac{0,69}{74,08 \text{ сут.}} = 0,00931 \text{ сут.}^{-1}$$

Используя полученное значение константы скорости, вычислим отношение  $c_0/c_t$ :

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = 0,00931 \text{ сут.}^{-1} \cdot 10 \text{ сут.} = 0,0931; \text{ откуда } \frac{c_0}{c_t} = 1,0976$$

Примем  $c_0 = 100 \%$ ; тогда  $100/c_t = 1,0976$ ;  $c_t = 91$ .

*Ответ.* Останется 91 %.

**Пример 2.** Минеральные воды города Железноводска содержат повышенную концентрацию изотопа радон-222 (период полураспада равен 3,824 суток). Вычислите, через какое время содержание изотопа составит 30 % от поступившего в организм.

*Решение.* Первоначально найдём константу скорости, как и в предыдущем примере:

$$k = \frac{0,69}{t_{0,5}} = \frac{0,69}{3,824 \text{ сут.}} = 0,18 \text{ сут.}^{-1}$$



Вычислим  $\ln(c_0/c_t)$ :

$$\ln\left(\frac{100\%}{30\%}\right) = 1,2$$

Преобразуем кинетическое уравнение для двух концентраций относительно  $t$ :

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{1,2}{0,18 \text{ сут.}^{-1}} = 6,67 \text{ сут.},$$

т. е. примерно через неделю.

*Ответ.* Примерно через неделю.

Для реакций, протекающих по второму порядку,  $v = kc^2$ , или  $v = kc_1c_2$ .

Кинетическое уравнение для двух концентраций и период полупревращения имеют следующий вид:

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = kt$$
$$t_{0,5} = \frac{1}{c_0 k}$$

По мере протекания реакций второго порядка период полупревращения постоянно увеличивается.

#### 4.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Для осуществления реакции необходимы столкновения реагирующих частиц. При комнатной температуре ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ) и нормальном давлении ( $\approx 100 \text{ кПа}$ ) в 1 мл газа в 1 с происходит приблизительно  $10^{28}$  столкновений молекул. При наличии равного числа молекул двух разных газов реакция между ними должна закончиться за  $10^{-9}$  с. Однако подавляющее большинство реакций в газовой фазе протекает значительно медленнее. Это означает, что частота столкновений не единственный фактор, определяющий скорость химического взаимодействия.

Дополнительным обстоятельством, подтверждающим это предположение, служит изменение скорости реакции, непропорциональное изменению частоты столкновений при увеличении температуры. В соответствии с *эмпирическим правилом Вант-Гоффа* скорость большинства реакций увеличивается приблизительно в 2—4 раза при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$ :

$$k_{T+\Delta T} = k_T \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где  $\gamma$  — температурный коэффициент константы скорости реакции.

Противоречие между теоретическими расчётами и экспериментальными данными шведский физикохимик С. Аррениус объяснил тем, что не все столкновения молекул эффективны, т. е. приводят к образованию продукта реакции. Столкновения эффективны только в том случае, если они происходят между частицами, имеющими достаточную энергию.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры устанавливает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель, пропорциональный числу столкновений реагирующих частиц;  $E_a$  — энергия активации реакции (рис. 4.4).

**Энергия активации реакции** — дополнительная энергия, которую нужно добавить в систему, чтобы перевести её в реакционно-способное состояние.

Энергию активации можно осмыслить как энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции.

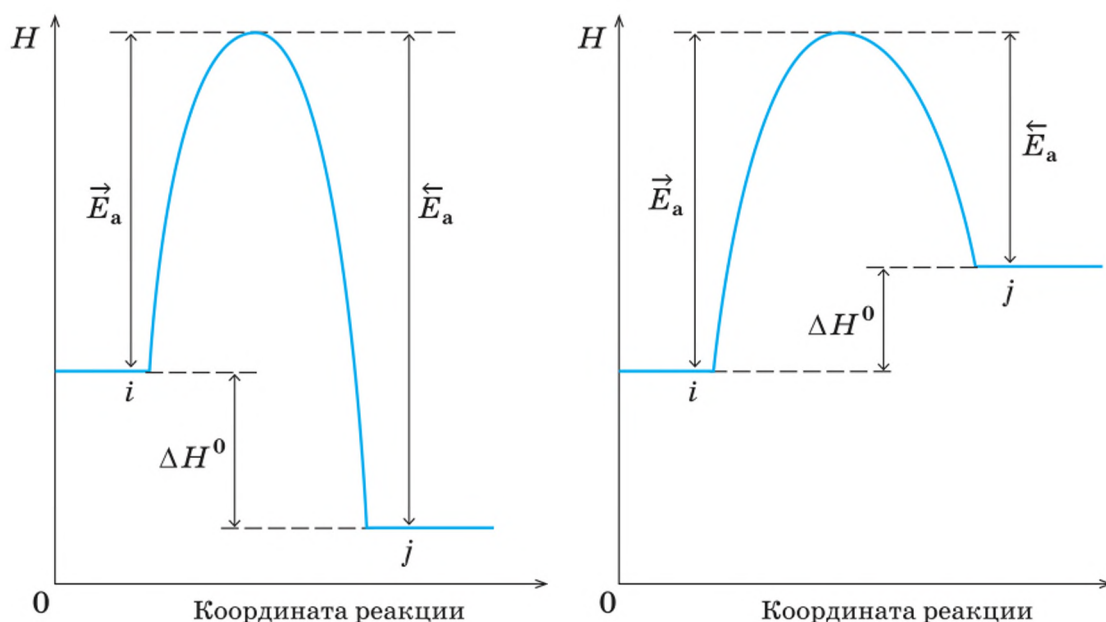


Рис. 4.4. Энергетические профили реакции: экзотермическая реакция (слева); эндотермическая реакция (справа)



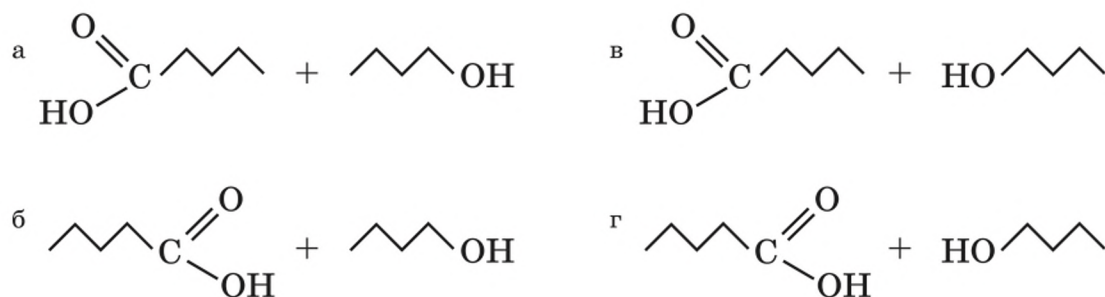


Рис. 4.5. Взаимная ориентация молекул спирта и кислоты:  $a$ – $б$  — неблагоприятная;  $г$  — благоприятная

Большинство реакций имеет энергию активации в диапазоне от 40 до 120 кДж/моль. Реакции, имеющие энергию активации меньше 40 кДж/моль, протекают очень быстро, потому что доля эффективных соударений в них достаточно велика. К таким реакциям относятся ионные реакции, протекающие в растворах, например реакция нейтрализации. Реакции с энергией активации свыше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно, а в некоторых случаях и невозможно заметить.

Предэкспоненциальный множитель  $k_0$  представляет собой константу скорости гипотетической реакции с величиной энергии активации, равной 0, т. е. реакции, при которой все столкновения реагирующих частиц эффективны. Величина  $k_0$  уравнения Аррениуса связана с общим числом столкновений частиц  $z$  соотношением

$$k_0 = pz,$$

где  $p$  — стерический фактор, учитывающий взаимную ориентацию частиц в момент столкновения (безразмерная величина). Частотный фактор для большинства мономолекулярных реакций находится в пределах  $10^{13}$ – $10^{14}$  с<sup>-1</sup>, для бимолекулярных —  $10^{11}$ – $10^{12}$  л/(моль · с).

Взаимная ориентация может быть благоприятной и неблагоприятной. Например, из четырёх приведённых на рисунке 4.5 вариантов ориентации молекул спирта и кислоты, вступающих в реакцию этерификации, благоприятный только четвёртый (рис. 4.5,  $г$ ), так как молекулы сталкиваются друг с другом функциональными группами.

## 4.5. Катализ

Скорость многих реакций зависит от присутствия веществ, не расходующихся в реакции; такие реакции называют *каталитическими*.

**Катализ** — изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.

Увеличение скорости реакции называют *положительным катализом*, уменьшение — *отрицательным катализом* или *ингибированием*.

**Катализаторы** — вещества, которые вызывают положительный катализ; **ингибиторы** — вещества, замедляющие реакции.

Катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции. Некоторые реакции в отсутствие катализатора протекают так медленно, что скорость их практически неизмерима. Резкое увеличение скорости в присутствии катализатора может создать ложное представление, что катализатор делает возможным протекание реакции, т. е. осуществляет энергетическое воздействие. В этом случае катализ стал бы опровержением закона сохранения энергии. На самом деле катализаторы, ускоряя как прямую, так и обратную реакцию, только ускоряют достижение состояния химического равновесия в системе, не смещая положение равновесия.

Механизм действия катализатора заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь характеризуется меньшим энергетическим барьером, т. е. меньшей энергией активации (рис. 4.6).

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. Ускорение реакции разложения пероксида водорода в водном растворе в присутствии дихромат-ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  служит примером гомогенного катализа, так как катализатор образует однородную систему с реакционной смесью. Проведение той же реакции в присутствии оксида марганца(IV) — пример гетерогенного катализа: водный раствор пероксида водорода образует с нерастворимым оксидом марганца(IV)  $\text{MnO}_2$  неоднородную систему, имеющую поверхность раздела.

В некоторых случаях замена катализатора приводит к образованию других продуктов реакции, что может наблюдаться при катализе сложных параллельных реакций, когда разные по химической природе катализаторы ускоряют разные реакции. Изменение соотношения скоростей параллельно протекающих реакций приводит к тому, что определяющей скоростью становится другая реакция.



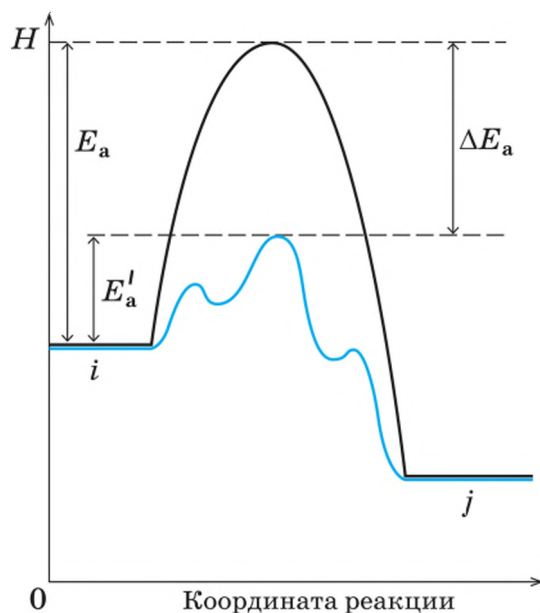
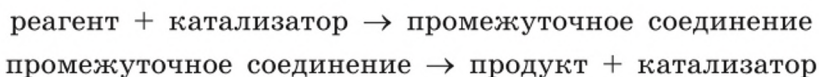


Рис. 4.6. Сравнение энергетических профилей каталитической и некаталитической реакций

Все каталитические реакции сложные, так как состоят по крайней мере из двух разнотипных элементарных актов:



### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

Методы химической кинетики широко используют в биологии и медицине. Скорости протекания различных этапов превращения веществ в организме изучает хемотобиокинетика. Скорости биохимических реакций сбалансированы, за счёт чего обеспечивается стационарное состояние организма. С одной стороны, изменение скорости какой-либо реакции, обусловленное воздействием факторов окружающей среды или особенностями развития организма, может быть причиной развития патологии. С другой стороны, при воздействии неблагоприятных факторов изменение скорости реакции лежит в основе защитной и компенсаторной функций организма. Корректировка биохимических процессов также связана в большинстве случаев с регуляцией скорости биохимических реакций. Физиотерапевтические методы лечения основаны на изменении условий протекания реакций (например, локальное повышение или понижение температуры), а фармакотерапевтические методы — на введении в организм веществ, влияющих на скорость реакции.

## ЗАДАЧИ

1. Скорость некоторой реакции увеличивается в 2,5 раза при повышении температуры на 10 °С. Во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры реакционной смеси от 10 до 30 °С?

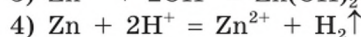
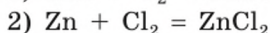
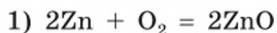
2. Температурный коэффициент реакции, протекающей при 50 °С, равен 2. Как нужно изменить температуру, чтобы скорость реакции уменьшилась в 8 раз?

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Ответьте на вопросы и подготовьтесь к их обсуждению в классе. Три реакции при определённых условиях имеют следующие константы скорости:  $k_1 = 11,5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  $k_2 = 0,031 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{ч})$ ;  $k_3 = 0,024 \text{ мин}^{-1}$ . Изменяются ли величины (и как) этих констант, если: 1) время выразить в секундах; 2) количество вещества выразить в миллимолях? Изменяются ли значения (и как) периодов полупревращения при увеличении исходной концентрации вещества?

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. С наибольшей скоростью при обычных условиях протекает реакция



2. На скорость реакции между магнием и уксусной кислотой влияет

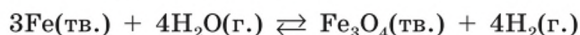
1) масса магния

3) объём раствора кислоты

2) степень измельчения магния

4) увеличение давления

3. Для увеличения скорости реакции



необходимо

1) увеличить давление водорода

2) увеличить давление паров воды

3) увеличить массу железа

4) уменьшить массу оксида железа

4. Установите соответствие между кинетическим уравнением и порядком.

**Кинетическое уравнение**

**Порядок**

А)  $v = kc^2$

1) первый

Б)  $v = kc_1c_2$

2) второй

В)  $v = kc_1$

3) третий

Г)  $v = k$

4) нулевой

5. Скорость реакции между железом и соляной кислотой **не зависит**

1) от температуры

2) от концентрации хлороводорода

3) от степени измельчения железа

4) от массы железа

5) от объёма кислоты

6) от концентрации хлорида железа(II)



## ПРОЕКТ

Зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ.

*Рекомендации.* Подготовьте два демонстрационных опыта, подтверждающие зависимость скорости гомогенной реакции от концентрации реагирующих веществ.

## § 5. Стехиометрия

### 5.1. Расчёт количества вещества

**Стехиометрия** — раздел химии, изучающий количественные отношения между участниками реакции.

Напомним, что количество вещества  $n(X)$  рассчитывают по формуле

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)},$$

где  $m(X)$  — масса вещества,  $M(X)$  — молярная масса вещества. Наиболее употребительная единица измерения количества вещества — моль, в некоторых случаях используют дробные (миллимоль, ммоль) или кратные (киломоль, кмоль) единицы. Дробные единицы чаще всего применяют в биологии и медицине, а кратные — при описании производственных процессов.

В задачах молярная масса газообразного вещества может быть определена по относительной плотности этого газа по другому газу, чаще всего по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{X/\text{водород}} \quad \text{и} \quad M(X) = 29D_{X/\text{воздух}},$$

где  $D_{X/\text{водород}}$  — относительная плотность газа по водороду,  $D_{X/\text{воздух}}$  — относительная плотность газа по воздуху. Коэффициенты 2 (молярная масса водорода  $H_2$ ) и 29 (средняя молярная масса воздуха) имеют единицу измерения г/моль.

Для газов количество вещества можно рассчитывать по формуле

$$n(X) = \frac{V(X)}{V_M},$$

где  $V(X)$  — объём газообразного вещества,  $V_M$  — молярный объём газа, т. е. объём газа, который занимает 1 моль вещества. Молярный объём

газа  $V_M$  при любых значениях температуры и давления можно рассчитать по уравнению Менделеева—Клапейрона

$$V_M = \frac{RT}{p},$$

где  $T$  — температура, К;  $p$  — давление, Па;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К). В курсе элементарной химии объёмы газов обычно указывают при нормальных условиях (н. у.). При нормальных условиях (273 К, или 0 °С; 101 кПа, или 1 атм)  $V_M = 22,4$  л/моль.

Газы смешиваются в любых соотношениях друг с другом, образуя газовые растворы. Количественно их состав характеризуют с помощью объёмной доли  $\varphi$  или молярной доли  $x$ :

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{сумм}}}$$

$$x(X) = \frac{n(X)}{n_{\text{сумм}}},$$

где  $V_{\text{сумм}}$  и  $n_{\text{сумм}}$  — суммарный объём и суммарное количество вещества соответственно. Для газов  $\varphi(X) = x(X)$ , что следует из **закона Авогадро**:

В равных объёмах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Газовые смеси часто характеризуют с помощью средней (точнее, средневзвешенной) молярной массы  $M_{\text{ср}}$ :

$$M_{\text{ср}} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + \dots M_n\varphi_n$$

По объёмной доле одного из компонентов в смеси двух газов можно рассчитать среднюю молярную массу:

$$M_{\text{ср}} = M_1\varphi_1 + M_2(1 - \varphi_1)$$

*Количество вещества* можно рассчитать по числу молекул для веществ молекулярного строения или по числу формульных единиц для веществ немолекулярного строения по формуле:

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A},$$

где  $N(X)$  — число молекул или формульных единиц (безразмерная величина),  $N_A$  — постоянная Авогадро, равная  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.



Количества веществ компонентов или составляющих частиц в сложных веществах пропорциональны их индексам. Например, для фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  справедливы следующие соотношения:

$$n(\text{Ca}) = 3n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

$$n(\text{P}) = 2n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

$$n(\text{O}) = 8n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$$

Для кристаллогидратов, например для медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , справедливо следующее соотношение:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 5n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

В задачах часто приходится рассчитывать молярную массу известного вещества, для этого необходимо предварительно произвести расчёты массы и количества вещества.

Рассмотрим несколько примеров.

**Пример 1.** В порции карбоната аммония масса азота равна 112 г. Чему равна масса кислорода в этой порции соли?

*Решение.* Вычислим количество вещества атомов азота:

$$n(\text{N}) = 112 \text{ г} : 14 \text{ г/моль} = 8 \text{ моль}$$

Формула карбоната аммония —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , в формульной единице на 2 атома азота приходится 3 атома кислорода, т. е.

$$n(\text{O}) = 1,5n(\text{N}) = 12 \text{ моль}$$

Теперь вычислим массу кислорода:

$$m(\text{O}) = M(\text{O})n(\text{O}) = 16 \text{ г/моль} \cdot 12 \text{ моль} = 192 \text{ г}$$

*Ответ:*  $m(\text{O}) = 192 \text{ г}$ .

**Пример 2.** В порции кристаллогидрата гидрофосфата натрия содержится 66,24 г натрия и 21,6 г водорода. Установите формулу этого кристаллогидрата.

*Решение.* Рассчитаем количества веществ натрия и водорода:

$$n(\text{Na}) = 66,24 \text{ г} : 23 \text{ г/моль} = 2,88 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 21,6 \text{ г} : 1 \text{ г/моль} = 21,6 \text{ моль}$$

Формула гидрофосфата натрия —  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . В формульной единице на 2 атома натрия приходится 1 атом водорода — следовательно, в составе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  количество вещества водорода в 2 раза меньше количества вещества натрия, т. е. 1,44 моль. Этой же величине равно и количество вещества  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{H}) = 0,5n(\text{Na}) = 1,44 \text{ моль}$$

Обозначим формулу кристаллогидрата как  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Оставшийся водород находится в составе кристаллизационной воды:

$$21,6 - 1,44 = 20,16 \text{ моль}$$

Количество вещества воды равно

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5n(\text{H}) = 10,08 \text{ моль}$$

Найдём число молекул кристаллизационной воды:

$$x = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 10,08 : 1,44 = 7$$

Формула кристаллогидрата —  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

*Ответ:*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 3.** Чему равен объём порции силана (н. у.), в которой содержится 100 моль водорода?

*Решение.* Формула силана —  $\text{SiH}_4$ . Рассчитаем количество вещества силана:

$$n(\text{SiH}_4) = 0,25n(\text{H}) = 25 \text{ моль}$$

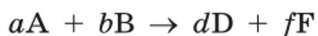
Объём силана равен

$$V(\text{SiH}_4) = 22,4n(\text{SiH}_4) = 22,4 \cdot 25 = 560 \text{ л}$$

*Ответ:*  $V(\text{SiH}_4) = 560 \text{ л}$ .

## 5.2. Соотношения между количествами веществ в химических уравнениях

Количества веществ реагентов и продуктов находятся в стехиометрических отношениях, определяемых коэффициентами в уравнениях реакций. Например, для условной реакции



можно рассчитать:

1) количество вещества одного реагента по известному количеству вещества другого реагента:

$$n(\text{B}) = \frac{b}{a}n(\text{A}) \quad \text{или} \quad n(\text{A}) = \frac{a}{b}n(\text{B});$$

2) количество вещества одного из продуктов по известному количеству вещества одного из реагентов:

$$n(\text{D}) = \frac{d}{a}n(\text{A}); \quad n(\text{D}) = \frac{d}{b}n(\text{B}); \quad n(\text{F}) = \frac{f}{a}n(\text{A}); \quad n(\text{F}) = \frac{f}{b}n(\text{B});$$



3) количество вещества одного продукта по известному количеству вещества другого продукта:

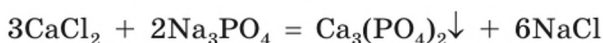
$$n(\text{F}) = \frac{f}{d} n(\text{D}) \quad \text{или} \quad n(\text{D}) = \frac{d}{f} n(\text{F});$$

4) количество вещества одного из реагентов по известному количеству вещества одного из продуктов:

$$n(\text{A}) = \frac{a}{d} n(\text{D}); \quad n(\text{A}) = \frac{a}{f} n(\text{F}); \quad n(\text{B}) = \frac{b}{d} n(\text{D}); \quad n(\text{B}) = \frac{b}{f} n(\text{F})$$

**Пример 4.** Вычислите массу хлорида кальция, которая требуется для проведения реакции с фосфатом натрия массой 4,92 г.

*Решение.* Запишем уравнение реакции



Рассчитаем количество вещества фосфата натрия:

$$n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = \frac{4,92 \text{ г}}{164 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}$$

Для расчёта количества вещества хлорида кальция воспользуемся одной из приведённых выше формул:

$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{3}{2} n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1,5 \cdot 0,03 \text{ моль} = 0,045 \text{ моль}$$

Рассчитаем массу хлорида кальция:

$$m(\text{CaCl}_2) = M(\text{CaCl}_2) n(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ г/моль} \cdot 0,045 \text{ моль} = 5 \text{ г}$$

*Ответ:*  $m(\text{CaCl}_2) = 5 \text{ г}$ .

В некоторых случаях в условии задачи указаны количества веществ обоих реагентов. Это связано с тем, что в ходе реакции могут образоваться альтернативные продукты, или же с тем, что один из реагентов взят в избытке.

Альтернативные продукты образуются преимущественно при получении кислых или средних солей, а также при частичном растворении осадка за счёт амфотерных свойств образующихся гидроксидов. В этих случаях необходимо рассмотреть все возможные уравнения, затем установить соответствие отношения  $n(\text{B})/n(\text{A})$  стехиометрии одного из рассмотренных уравнений.

Если образование альтернативных продуктов невозможно, следует установить, какой из реагентов был взят в избытке. Для этого составляют шаблон сравнения:

$$n(\text{B}) \dots \frac{b}{a} n(\text{A}),$$

затем рассчитывают количества веществ В и А по данным задачи: количество вещества А умножается на коэффициент  $b/a$ , после чего сравнивают полученные значения:

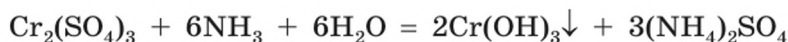
$$n(B) > \frac{b}{a}n(A), \text{ в избытке В;}$$

$$n(B) < \frac{b}{a}n(A), \text{ в избытке А.}$$

Стехиометрический расчёт проводится только по тому веществу, которое прореагировало полностью.

**Пример 5.** Сульфат хрома(III) массой 7,84 г растворили в воде, после чего к полученному раствору добавили 20,6 мл 7,65%-ного раствора аммиака с плотностью 0,97 г/мл. Вычислите массу образовавшегося гидроксида хрома(III).

*Решение.* Запишем уравнение реакции:



Вычислим количество вещества сульфата хрома(III):

$$n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{m(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)}{M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{7,84 \text{ г}}{392 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}$$

Для расчёта количества вещества аммиака сначала вычислим массу его раствора:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3) = V\rho = 20,6 \text{ мл} \cdot 0,97 \text{ г/мл} = 20 \text{ г}$$

Найдём массу аммиака, содержащегося в этом растворе:

$$m(\text{NH}_3) = \omega m_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3) = 0,0765 \cdot 20 = 1,53 \text{ г}$$

Найдём количество вещества аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{1,53 \text{ г}}{17 \text{ г/моль}} = 0,09 \text{ моль}$$

Поскольку  $n(\text{NH}_3) < 6n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)$ , так как  $0,09 \text{ моль} < 6 \cdot 0,02 \text{ моль}$ , количество вещества гидроксида хрома(III) определяется количеством вещества аммиака, который прореагировал полностью:

$$n(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{2}{6}n(\text{NH}_3) = \frac{0,09 \text{ моль}}{3} = 0,03 \text{ моль}$$

Вычислим массу гидроксида хрома(III):

$$m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = M(\text{Cr}(\text{OH})_3)n(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103 \text{ г/моль} \cdot 0,03 \text{ моль} = 3,09 \text{ г}$$

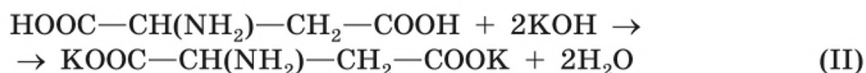
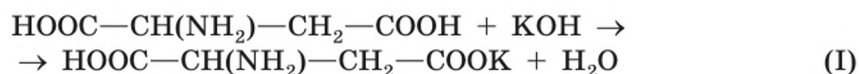
Ответ:  $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3,09 \text{ г}$ .



**Пример 6.** К 1064 г 5%-ного раствора аспарагиновой кислоты добавили 224 г 20%-ного раствора гидроксида калия. Установите, какая образовалась соль, и вычислите её массовую долю в образовавшемся растворе.

*Решение.* Со строением аспарагиновой кислоты (Asp) вы познакомились в курсе органической химии, это двухосновная аминокислота  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

В реакции со щёлочью она может образовать как кислую, так и среднюю соль:



В реакции I при молярном соотношении  $n(\text{KOH})/n(\text{Asp}) = 1$  образуется кислая соль, а в реакции II при молярном соотношении  $n(\text{KOH})/n(\text{Asp}) = 2$  образуется средняя соль.

Найдём количества веществ реагентов, а затем их соотношение.

Найдём массу аспарагиновой кислоты в растворе:

$$m(\text{Asp}) = w(\text{Asp})m_{\text{р-р}} = 0,05 \cdot 1064 \text{ г} = 53,2 \text{ г}$$

Вычислим её количество вещества:

$$n(\text{Asp}) = \frac{m(\text{Asp})}{M(\text{Asp})} = \frac{53,2 \text{ г}}{133 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

Произведём аналогичные вычисления для гидроксида калия:

$$m(\text{KOH}) = w(\text{KOH})m_{\text{р-р}} = 0,2 \cdot 224 \text{ г} = 44,8 \text{ г}$$

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{44,8 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,8 \text{ моль}$$

Найдём молярное отношение реагентов:

$$\frac{n(\text{KOH})}{n(\text{Asp})} = \frac{0,8 \text{ моль}}{0,4 \text{ моль}} = 2$$

Следовательно, образовалась средняя соль. По уравнению реакции II

$$n(\text{соль}) = n(\text{Asp}) = 0,4 \text{ моль}$$

Найдём массу образовавшейся соли:

$$m(\text{соль}) = M(\text{соль})n(\text{Asp}) = 209 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 83,6 \text{ г}$$

Вычислим массу образовавшегося раствора, которая складывается из масс исходных растворов:

$$m(\text{р-р}) = 1064 \text{ г} + 224 \text{ г} = 1288 \text{ г}$$

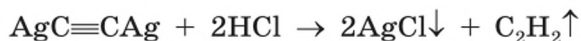
Рассчитаем массовую долю соли в этом растворе:

$$w(\text{соль}) = \frac{m(\text{соль})}{m(\text{р-р})} = \frac{83,6 \text{ г}}{1288 \text{ г}} = 0,0649, \text{ или } 6,49 \%$$

*Ответ:* образовалась средняя соль аспарагиновой кислоты  $\text{KOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOK}$ , массовая доля соли 6,49 %.

**Пример 7.** К 200 г соляной кислоты, в которой содержится 0,8 моль хлороводорода, добавили ацетиленид серебра, в результате чего выделилось 4,48 л (н. у.) газа. Вычислите массовую долю хлороводорода во вновь образовавшемся растворе.

*Решение.* С этой реакцией вы познакомились в курсе органической химии:



Из условия задачи следует, что хлороводород был в избытке, следовательно, полностью вступил в реакцию ацетиленид серебра. Его количество вещества рассчитываем по объёму выделившегося ацетилена:

$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_2)}{22,4 \text{ л/моль}} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

Найдём количество вещества хлороводорода по уравнению реакции:

$$n(\text{HCl})_{\text{вст}} = n(\text{AgCl}) = 2n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,4 \text{ моль}$$

Рассчитаем количество вещества оставшегося хлороводорода:

$$n(\text{HCl})_{\text{ост}} = n(\text{HCl})_{\text{исх}} - n(\text{HCl})_{\text{вст}} = 0,8 \text{ моль} - 0,4 \text{ моль} = 0,4 \text{ моль}$$

Таким образом, масса оставшегося хлороводорода составила

$$m(\text{HCl})_{\text{ост}} = M(\text{HCl})n(\text{HCl})_{\text{ост}} = 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 14,6 \text{ г}$$

Для того чтобы рассчитать массу раствора, определим массы ацетиленида серебра, хлорида серебра и ацетилена:

$$n(\text{Ag}_2\text{C}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{C}_2) = M(\text{Ag}_2\text{C}_2)n(\text{Ag}_2\text{C}_2) = 240 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ моль} = 48 \text{ г}$$

$$m(\text{AgCl}) = M(\text{AgCl})n(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 57,4 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_2) = M(\text{C}_2\text{H}_2)n(\text{C}_2\text{H}_2) = 26 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ моль} = 5,2 \text{ г}$$

Сумма масс всех веществ, взятых для проведения реакции, равна

$$m(\text{HCl})_{\text{р-р}} + m(\text{Ag}_2\text{C}_2) = 200 \text{ г} + 48 \text{ г} = 248 \text{ г}$$



Сумма масс всех веществ после реакции по закону сохранения массы также равна этой величине, однако не все образовавшиеся вещества остались в растворе: хлорид серебра  $\text{AgCl}$  выпал в осадок, а ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  выделился в виде газа, поэтому их массы следует вычесть из массы образовавшихся веществ:

$$m_{\text{р-р, итог}} = 248 \text{ г} - m(\text{C}_2\text{H}_2) - m(\text{AgCl}) = 248 \text{ г} - 5,2 \text{ г} - 57,4 \text{ г} = 185,4 \text{ г}$$

На последнем этапе найдём массовую долю оставшегося хлороводорода:

$$w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})_{\text{ост}}}{m_{\text{р-р, итог}}} = \frac{14,6 \text{ г}}{185,4 \text{ г}} = 0,0787, \text{ или } 7,87 \%$$

Ответ:  $w(\text{HCl}) = 7,87 \%$ .

### ЗАДАЧИ

1. В некоторой порции кристаллогидрата ацетата магния находится  $9,632 \cdot 10^{23}$  атомов углерода и  $3,371 \cdot 10^{24}$  атомов водорода. Установите состав кристаллогидрата.
2. В 350 г оксида  $\text{XO}_3$  масса металла на 14 г больше массы кислорода. Установите, какой металл образовал оксид.
3. Смесь пропана и азота имеет относительную плотность по водороду 16. Вычислите объёмную долю пропана в этой смеси.
4. Для полной нейтрализации 10 г раствора серной кислоты потребовалось 10 г 5,6%-ного раствора гидроксида калия. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.
5. В закрытом сосуде смешали при одинаковых условиях 10 л водорода и 5 л хлора. Через смесь пропустили электрический разряд. Вычислите объёмные доли веществ в образовавшейся после реакции смеси.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Ответьте на вопрос и подготовьтесь к его обсуждению в классе. Какой воздух имеет бóльшую плотность: а) сухой или влажный; б) холодный или тёплый?

## § 6. Растворы и дисперсные системы

### 6.1. Гомогенные и гетерогенные системы

Любое индивидуальное вещество при определённых условиях может образовать либо *гомогенную* (однородную) *систему*, либо *гетерогенную* (неоднородную) *систему*. Например, вода с плавающими кусочками льда (гетерогенная система) может замёрзнуть, полностью превратившись в лёд (гомогенная система), либо, наоборот, кусочки льда раста-

ют, в результате чего останется только жидкая вода (тоже гомогенная система).

Два разных вещества, в зависимости от их природы и количественных соотношений, могут также образовать либо гомогенную систему, либо гетерогенную систему. Например, если к 1 г сульфата кальция добавить 100 г воды, то спустя некоторое время самопроизвольно, без всякого перемешивания, образуется раствор сульфата кальция — гомогенная система. Если же 100 г воды добавить к 10 г сульфата кальция, то даже после интенсивного перемешивания образуется гетерогенная система, состоящая из водного раствора сульфата кальция и нерастворившегося твёрдого сульфата кальция. Тип образовавшейся системы в этом случае можно легко определить по внешним признакам: гомогенная система — прозрачная, гетерогенная — непрозрачная. Кроме того, образовавшийся раствор сульфата кальция будет сколь угодно долго оставаться прозрачным, в то время как в гетерогенной системе быстро произойдёт расслоение и нерастворившийся сульфат кальция осядет на дно сосуда.

И в гомогенной, и в гетерогенной системе одно вещество оказывается в диспергированном (раздробленном) состоянии. Тип образующейся системы зависит от степени раздробленности. Если вещество диспергируется до молекулярного или ионного уровня, образуется *истинный раствор*. Размер частиц (ионов, молекул) в истинных растворах низкомолекулярных веществ не превышает  $10^{-9}$  м.

В гетерогенных дисперсных системах молекулы или ионы образуют агрегаты, размеры которых находятся в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-5}$  м. Любые частицы крупнее  $10^{-5}$  м обычно рассматривают как отдельные физические тела, так как совокупность таких крупных частиц в объёме какого-либо другого вещества не приводит, как правило, к появлению новых свойств, отличных от свойств исходных смешиваемых веществ.

## 6.2. Дисперсные системы

Традиционно гетерогенные дисперсные системы подразделяют на *грубодисперсные* (размер частиц находится в диапазоне от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  м) и *коллоидно-дисперсные системы* (размер частиц от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$ ). В последнее время стали выделять в особую группу *нанодисперсии*, размер частиц которых не превышает несколько нанометров.

К грубодисперсным системам относят эмульсии и суспензии. В *эмульсиях* частицы одной жидкости распределены в объёме другой жидкости, а в *суспензиях* в объёме жидкости распределены частицы твёрдого вещества. Коллоидно-дисперсные системы часто называют *коллоидными растворами*.

В отличие от истинных растворов, эмульсии, суспензии и коллоидные растворы самопроизвольно не образуются: для их получения необ-



ходимы затраты энергии. Из-за большой поверхности соприкосновения диспергированных веществ запас энергии в дисперсных системах достаточно велик, поэтому для их существования нужна дополнительная стабилизация.

Пример эмульсии — молоко, представляющее собой дисперсную систему жидких жиров в воде, стабилизированную молекулами белков, в частности альбуминов и казеина. Эмульсии широко применяют в медицине.

Дисперсное состояние вещества — самое распространённое в живом организме. Для организма характерно существование сложных дисперсных систем. Примером такой системы служит кровь. Совокупность эритроцитов (диаметр  $10^{-6}$  м) и других форменных элементов крови, распределённых в плазме, — грубодисперсная система. В плазме растворены также белки крови, обеспечивающие стабилизирующую функцию. Форменные элементы крови (как и другие живые клетки) сами представляют собой дисперсные системы клеточных структур в цитоплазме, причём эти системы могут быть и коллоидно-дисперсными, и ещё более диспергированными — до наноуровня. «Взглянуть» на клетку как на дисперсную систему позволил туннельный (квантовый) микроскоп.

В коллоидных растворах поверхность соприкосновения диспергированных веществ значительно выше по сравнению с грубодисперсными системами. Как следствие, запас энергии в поверхностном слое в коллоидных растворах также значительно больше. По этой причине коллоидные растворы более устойчивы, чем эмульсии и суспензии.

В коллоидных растворах частицы стремятся к самопроизвольному укрупнению, которое называют *коагуляцией*. Укрупнённые частицы под действием силы тяжести осаждаются (процесс седиментации). Заряд на поверхности коллоидных частиц обеспечивает их относительную стабильность: противоположно заряженные частицы отталкиваются.

Добавление к коллоидному раствору электролитов приводит к уменьшению заряда, что вызывает коагуляцию.

### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

Уникальное природное явление — плодородная долина Нила, протянувшаяся тонкой ленточкой на сотни километров, — обязано своим возникновением процессам коагуляции. Воды Нила, берущего начало из речной системы, содержат органические вещества в высокодисперсном состоянии. Один из притоков Нила — Голубой Нил — горная река, воды которой содержат минеральные соли. После впадения этого притока в Нил его воды с повышенной концентрацией солей вызывают коагуляцию коллоидов вдоль всего течения Нила, что приводит к постепенному переводу в осадок питательных органических веществ.



Коллоидные растворы очень чувствительны к изменению внешних факторов, например температуры, и к механическим воздействиям. Тем не менее в некоторых случаях коллоидные растворы хранятся довольно долго: одним из экспонатов Британского музея являются коллоидные растворы золота, приготовленные Майклом Фарадеем собственноручно. Дисперсные системы золота изучал в России М. В. Ломоносов. Он получил дисперсную систему золота в стекле, так называемое «рубиновое стекло».

Коллоидные растворы имеют ряд специфических свойств, обусловленных размером частиц. Например, твёрдые частицы коллоидных растворов способны перемещаться в электрическом поле. Такой процесс называют *электрофорезом*. Его используют в медицине для лечения и диагностики. Также коллоидные растворы рассеивают свет, поскольку размеры частиц в них соизмеримы с длиной волны видимого света. Луч света при прохождении через коллоидный раствор расширяется, образуя светящийся конус (конус Фарадея—Тиндаля). В большей степени рассеивается коротковолновая часть спектра. Воздух, в котором находятся частицы твёрдого вещества в грубодисперсном и коллоидно-дисперсном состоянии, также рассеивает свет. Днём мы наблюдаем небо в рассеянном свете, поэтому оно имеет голубой цвет.

Огромное число дисперсных систем создано цивилизацией: продукты питания, лекарственные препараты и стоматологические материалы, косметика, краски, керамика, строительные материалы. В странах с развитыми технологиями значительная энергия расходуется на процессы диспергирования, т. е. получения различных дисперсных систем.

Изучение дисперсных систем началось в середине XIX в., а в последние десятилетия резко возрос интерес к нанотехнологиям, обеспечивающим развитие нанохимии и наномедицины.

Наночастицы способны проникать через любую биологическую мембрану. Это свойство наночастиц лежит в основе разработки современных методов диагностики и лечения. Например, нанодисперсии комплекса ДНК с золотом используют для наблюдения за развитием эмбриональных клеток. Наночастицы металлов могут соединяться с лекарственными веществами, обеспечивая их избирательную доставку к определённым тканям или органам.

### 6.3. Растворы

**Растворами** называют гомогенные системы переменного состава.

В общем случае растворы могут быть газообразными (различные смеси газов, в том числе воздух), твёрдыми (различные сплавы) или жидкими. Последние чаще всего называют просто растворами. В жид-

ких растворах традиционно выделяют растворитель и растворённое вещество, причём растворённых веществ может быть несколько. Для любых жидких растворов твёрдых и газообразных веществ растворителем считается вещество, находящееся в жидком агрегатном состоянии. В растворах, образованных только жидкостями, выделение в качестве растворителя какой-либо одной жидкости всегда условно. Тем не менее если одна из жидкостей — вода, её считают растворителем.

Количественный состав растворов выражают чаще всего с помощью молярной концентрации растворённого вещества.

**Молярная концентрация ( $c$ )** — отношение количества вещества формульных единиц растворённого вещества ( $n$ ) к объёму раствора ( $V$ ):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{p-p}}$$

Наиболее часто используют единицу измерения молярной концентрации моль/л; для достаточно разбавленных растворов используют единицу измерения ммоль/л.

В некоторых случаях в лабораторной практике и очень широко в быту применяют *массовую концентрацию* ( $\gamma$ ), которая показывает массу растворённого вещества ( $m$ ) в единице объёма раствора ( $V$ ):

$$\gamma(X) = \frac{m(X)}{V_{p-p}}$$

Для количественной характеристики растворов используют не только концентрацию, но и дольные способы: массовую долю (преимущественно для жидких растворов) и объёмную долю (преимущественно для газовых растворов, а также для водно-спиртовых смесей).

**Массовая доля ( $w$ )** — отношение массы растворённого вещества к массе раствора:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_{p-p}}$$

**Объёмная доля ( $\varphi$ )** — отношение объёма, приходящегося на данное вещество, к общему объёму раствора:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{p-p}}$$



Массовая доля и объёмная доля — безразмерные величины, их можно представить либо в долях единицы, в этом случае их значения находятся в диапазоне от 0 до 1, либо в процентах, тогда их значения находятся в диапазоне от 0 до 100 %:

$$w(X)\% = w(X) \cdot 100 \%$$

$$\varphi(X)\% = \varphi(X) \cdot 100 \%$$

Сумма массовых долей всех компонентов в растворе равна 1 (или 100 %). То же можно сказать и об объёмной доле. Следует иметь в виду, что процент — не единица измерения. Использование словосочетания «процентная концентрация» вместо терминов «массовая доля» и «объёмная доля» недопустимо. Концентрация в любом случае имеет единицы измерения, дольные способы выражения состава раствора называть концентрацией нельзя.

Растворимость твёрдых веществ и жидкостей характеризуется с помощью коэффициента растворимости, который показывает, какая масса вещества может максимально раствориться в 100 г растворителя. Коэффициент растворимости часто называют просто растворимостью. Раствор, в котором при данной температуре вещество больше не может растворяться, называют *насыщенным*.

Некоторые жидкости смешиваются в любых соотношениях, например, в воде неограниченно растворяются этанол, глицерин, уксусная кислота. Неограниченное растворение обозначается символом  $\infty$ . Растворимость ограниченно растворяющихся жидкостей увеличивается, как правило, с повышением температуры. При достижении определённого значения температуры растворимость может перейти в неограниченную. Например, при 16 °С в 100 г воды растворяется 6,7 г фенола, однако при температуре выше 66 °С фенол смешивается с водой в любом соотношении. Растворимость твёрдых веществ также в основном увеличивается с повышением температуры.

На рисунке 6.1 представлен характер влияния температуры на растворимость некоторых солей. Анализ графиков показывает, что с повышением температуры растворимость дихромата калия резко увеличивается; растворимость хлорида натрия изменяется незначительно, оставаясь практически постоянной; растворимость сульфата натрия сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Если раствор, насыщенный при более высокой температуре, осторожно охладить, можно получить *пересыщенный раствор*, массовая доля растворённого вещества в котором больше массовой доли, рассчитанной с использованием коэффициента растворимости. Пересыщенные растворы неустойчивы и разрушаются с образованием насыщенного раствора и осадка при внесении кристалликов растворённого вещества, при попадании пыли, а иногда просто при встряхивании.

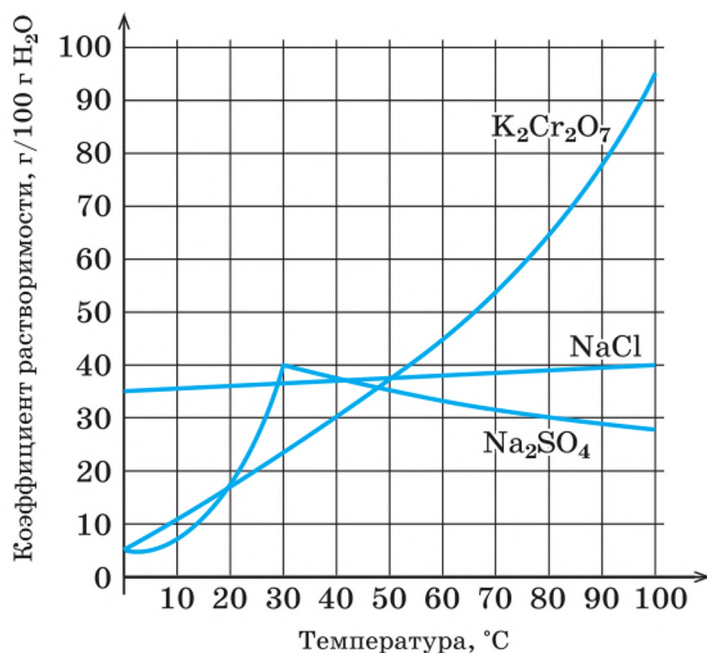


Рис. 6.1. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры

При испарении воды концентрация раствора постоянно увеличивается. При превышении концентрации, соответствующей насыщенному раствору, наступает кристаллизация — выделение растворимого вещества в твёрдом виде. Весьма часто образуются вещества, содержащие, помимо самого вещества, ещё и воду, например:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Такие вещества называют *кристаллогидратами*, а воду, входящую в их состав, — кристаллизационной.

Растворимость газов зависит от температуры и давления. Повышение температуры приводит к уменьшению растворимости газов, а повышение давления — к увеличению их растворимости. Растворимость газов обычно характеризуют соотношением объёмов газа и растворителя.

## 6.4. Процесс растворения

Образование растворов — физико-химический процесс, в котором можно выделить отдельные стадии.

На первой стадии происходит разрушение структуры растворяемого вещества: разрушение кристаллических решёток или разрыв ковалентных связей. Эта стадия всегда требует затрат энергии и проходит с поглощением теплоты, т. е. имеет эндотермический характер. Для самопроизвольного процесса растворения затрата энергии на первой



стадии должна быть компенсирована стадией, в ходе которой энергия выделяется.

Вторую стадию называют *сольватацией*. Частицы растворённого вещества взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя продукты переменного состава — *сольваты*, которые имеют разную степень прочности. Сольваты, образованные водой, называют *гидратами*. Русским учёным Д. И. Менделеевым было установлено, что в водном растворе этилового спирта присутствуют сольваты состава  $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ . Образованием гидратов объясняется наблюдаемая для водно-спиртовых смесей контракция — уменьшение суммарного объёма водно-спиртового раствора (примерно на 3,5 %) по сравнению с суммарным объёмом взятых для приготовления воды и спирта.

Образование некоторых гидратов сопровождается изменением окраски. Например, при растворении белого безводного сульфата меди(II) в воде появляется голубая окраска, характерная для гидратированных ионов меди(II). Гидраты катионов представляют собой комплексные катионы — *аквакомплексы*, например  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  (строение комплексных соединений будет рассмотрено в § 13).

Сольватация всегда сопровождается выделением энергии, в том числе в форме теплоты, т. е. имеет экзотермический характер. Если энергия, выделяющаяся при сольватации, по абсолютной величине превышает энергию разрушения кристаллической решётки или разрыва ковалентной связи, происходит растворение вещества. Растворение веществ может быть как экзотермическим (тепловой эффект второй стадии по абсолютной величине превышает тепловой эффект первой стадии), так и эндотермическим (наоборот, тепловой эффект первой стадии по абсолютной величине превышает тепловой эффект второй стадии). Эндотермическое растворение вещества объясняется значительным вкладом увеличения энтропии при растворении в общий энергетический баланс.

На последней стадии диффузия приводит в конечном счёте к равномерному распределению сольватов в объёме растворителя.

*Растворимость* веществ зависит в первую очередь от их природы. Ещё со времён алхимии используется формула: «подобное растворяется в подобном». Её можно трактовать следующим образом: полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях. Возьмём для примера два растворителя — воду (полярный растворитель) и хлороформ (неполярный растворитель), а также иодид натрия (как любое вещество ионного строения — полярное) и иод (молекула с неполярной ковалентной связью). Иодид натрия хорошо растворяется в воде и практически не растворяется в хлороформе, в то время как иод очень плохо растворяется в воде и хорошо — в хлороформе.

## ЗАДАЧИ

1. Какое количество вещества сульфата натрия надо растворить в 18 моль воды для получения раствора с массовой долей соли 8 %?
2. Из 250 г 5%-ного раствора соли при охлаждении выпало 4,55 г соли. Вычислите массовую долю соли во вновь образовавшемся растворе.
3. Какую массу 45%-ного раствора соли нужно добавить к 60 г 12%-ного раствора этой же соли, чтобы получить раствор с массовой долей 37 %?
4. В 56 г воды максимально растворяется 8 г соли. Вычислите массу соли, содержащейся в 480 г её насыщенного раствора.
5. Вычислите массу воды, которую нужно добавить к 48,2 г железоммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , для того чтобы получить раствор, в котором массовая доля сульфата железа(III) равна 6,25 %.
6. Вычислите массу тетрагидрата хлорида никеля(II), который растворили в 304,5 г воды, если известно, что при этом получился раствор с массовой долей хлорид-ионов 5 %.
7. Метиламин объёмом 17,92 л (н. у.) полностью растворился в 130,2 г воды. Чему равна массовая доля метиламина в образовавшемся растворе?

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Молярная концентрация рассчитывается как отношение
  - 1) количества растворённого вещества к объёму раствора
  - 2) количества вещества к массе растворителя
  - 3) массы вещества к массе раствора
  - 4) массы вещества к объёму раствора
2. Верны ли суждения относительно растворимости газов в воде?
  - А. Растворимость газов в воде увеличивается при уменьшении давления.
  - Б. Растворимость газов в воде уменьшается при увеличении температуры.
  - 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба суждения
  - 4) оба суждения неверны
3. Верны ли суждения относительно растворимости иода и иодида калия?
  - А. Оба вещества хорошо растворяются в воде.
  - Б. Оба вещества хорошо растворяются в хлороформе.
  - 1) верно только А
  - 2) верно только Б
  - 3) верны оба суждения
  - 4) оба суждения неверны
4. Установите соответствие между типом системы и размерами частиц.

Тип системы	Размер частиц
А) коллоидные растворы	1) больше $10^{-5}$ м
Б) истинные растворы	2) от $10^{-7}$ до $10^{-5}$ м
В) эмульсии	3) от $10^{-9}$ до $10^{-7}$ м
Г) суспензии	4) меньше $10^{-9}$ м
5. Истинные растворы
  - 1) образуют вещества с любым типом кристаллической решётки
  - 2) представляют собой гомогенные системы
  - 3) образуются самопроизвольно



- 4) образуются обязательно при интенсивном перемешивании
- 5) могут быть как прозрачными, так и непрозрачными
- 6) могут быть как бесцветными, так и окрашенными

## ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ К ГЛАВЕ 2

ФЦИОР (<http://fcior.edu.ru/>), модули:

- Понятие о химической реакции. Классификация химических реакций в неорганической и органической химии.
- Понятие о химической реакции. Классификация химических реакций в неорганической и органической химии (углублённый уровень сложности).
- Понятие о химическом равновесии. Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
- Понятие о химическом равновесии. Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье (углублённый уровень сложности).
- Понятие о скорости химических реакций. Температура, концентрация, катализаторы.
- Понятие о скорости химических реакций. Энергия активации. Температура, концентрация, катализаторы и ингибиторы (углублённый уровень сложности).
- Истинные растворы.
- Истинные растворы (углублённый уровень сложности).
- Лабораторная работа «Влияние концентрации реагентов на химическое равновесие». Лабораторная работа «Влияние давления на химическое равновесие» (углублённый уровень сложности).
- Лабораторная работа «Влияние температуры на химическое равновесие» (углублённый уровень сложности).
- Лабораторная работа «Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов» (углублённый уровень сложности).
- Лабораторная работа «Зависимость скорости химической реакции от температуры».
- Тренажёр «Способы выражения концентрации растворов».
- Тесты по теме «Химические реакции».
- Тесты по теме «Химические реакции» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Обобщение понятий о химических реакциях. Их классификация».
- Тесты по теме «Общее понятие о химических реакциях. Их классификация» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Обратимые химические реакции».
- Тесты по теме «Скорость химических реакций. Катализ».
- Тесты по теме «Скорость химических реакций. Катализ» (углублённый уровень сложности).

## ВЕЩЕСТВА И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

### § 7. Классификация неорганических веществ и реакций

#### 7.1. Классификация неорганических веществ

Традиционно среди неорганических веществ выделяют четыре класса соединений: оксиды, кислоты, основания и соли. Эта классификация не исчерпывающая, потому что к перечисленным классам не относятся многие бинарные соединения, такие, как гидриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды и некоторые другие.

**Оксиды** — бинарные соединения, в состав которых входит кислород в степени окисления  $-2$ .

Оксиды делят на *кислотные, основные, амфотерные* и *несолеобразующие*. Отдельное положение у такого оксида, как вода.

Оксиды неметаллов могут быть либо кислотными ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и др.), либо несолеобразующими ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ).

Металлы образуют основные, амфотерные и кислотные оксиды.

К основным относятся оксиды щелочных металлов ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и т. д.), магния ( $\text{MgO}$ ), щелочноземельных металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ), а также оксиды  $d$ -элементов в низких степенях окисления ( $\text{MnO}$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

Оксиды  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — амфотерные.

Некоторые оксиды  $d$ -элементов в высоких степенях окисления представляют собой кислотные оксиды, в частности оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  и оксид марганца(VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

**Кислоты** — вещества, способные в водном растворе диссоциировать на катион водорода  $\text{H}^+$  и ион кислотного остатка, в общем случае кислота — донор протона.



Одна из классификаций кислот основана на наличии в молекулах атомов кислорода. В соответствии с этим все кислоты делятся на *кислородсодержащие* (серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.) и *бескислородные* (соляная кислота  $\text{HCl}$ , сероводородная кислота  $\text{H}_2\text{S}$  и др.).

Для кислот чаще всего используют тривиальные (исторически закрепившиеся) названия, а названия анионов кислотных остатков образуют от латинских названий элементов. В случае бескислородных кислот к корню латинского названия добавляют суффикс *-ид* (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Бескислородные кислоты и их соли

Название кислоты	Формула кислоты	Название аниона	Формула аниона
Фтороводородная (плавиковая) кислота	$\text{HF}$	Фторид	$\text{F}^-$
Хлороводородная (соляная) кислота	$\text{HCl}$	Хлорид	$\text{Cl}^-$
Бромоводородная кислота	$\text{HBr}$	Бромид	$\text{Br}^-$
Иодоводородная кислота	$\text{HI}$	Иодид	$\text{I}^-$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S}$	Сульфид	$\text{S}^{2-}$
Циановодородная кислота	$\text{HCN}$	Цианид	$\text{CN}^-$

Для названия анионов кислородсодержащих кислот используют суффиксы *-ат* и *-ит*. Если кислотообразующий элемент находится в составе кислот и их анионов в двух разных степенях окисления, то высшей степени окисления соответствует суффикс *-ат*, а низшей — *-ит*. В случае большего числа возможных степеней окисления дополнительно используют префиксы *гипо-* (для наименьшей степени окисления) и *пер-* (для наивысшей степени окисления) (табл. 7.2).

Если в состав аниона входят два атома кислотообразующего элемента, используется числительная приставка *ди-*. Например, дифосфорная кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , дихромовая кислота  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Анионы, имеющие в составе одинаковое число атомов кислотообразующего элемента и в одинаковой степени окисления, различаются префиксом *мета-* (для меньшего числа атомов кислорода) и *орто-* (для большего числа атомов кислорода). Например, метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$  и ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Наиболее распространённые формы кислот обычно называют без соответствующих префиксов: кремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Другая группа кислородсодержащих кислот представлена органическими кислотами, химию которых вы изучали в 10 классе.

Таблица 7.2

## Кислородсодержащие кислоты и их соли

Название кислоты (в скобках указана степень окисления кислотообразующего элемента)	Формула кислоты	Название аниона	Формула аниона
Угольная кислота ( $C^{+4}$ )	$H_2CO_3$	Карбонат	$CO_3^{2-}$
Азотистая кислота ( $N^{+3}$ )	$HNO_2$	Нитрит	$NO_2^-$
Азотная кислота ( $N^{+5}$ )	$HNO_3$	Нитрат	$NO_3^-$
Фосфорная (ортофосфорная) кислота ( $P^{+5}$ )	$H_3PO_4$	Фосфат (ортофосфат)	$PO_4^{3-}$
Дифосфорная кислота ( $P^{+5}$ )	$H_4P_2O_7$	Дифосфат	$P_2O_7^{4-}$
Кремниевая кислота ( $Si^{+4}$ )	$H_2SiO_3$	Силикат	$SiO_3^{2-}$
Сернистая кислота ( $S^{+4}$ )	$H_2SO_3$	Сульфит	$SO_3^{2-}$
Серная кислота ( $S^{+6}$ )	$H_2SO_4$	Сульфат	$SO_4^{2-}$
Хлорноватистая кислота ( $Cl^{+1}$ )	$HClO$	Гипохлорит	$ClO^-$
Хлористая кислота ( $Cl^{+3}$ )	$HClO_2$	Хлорит	$ClO_2^-$
Хлорноватая кислота ( $Cl^{+5}$ )	$HClO_3$	Хлорат	$ClO_3^-$
Хлорная кислота ( $Cl^{+7}$ )	$HClO_4$	Перхлорат	$ClO_4^-$
Хромовая кислота ( $Cr^{+6}$ )	$H_2CrO_4$	Хромат	$CrO_4^{2-}$
Дихромовая кислота ( $Cr^{+6}$ )	$H_2Cr_2O_7$	Дихромат	$Cr_2O_7^{2-}$
Марганцовистая кислота ( $Mn^{+6}$ )*	$H_2MnO_4$	Манганат	$MnO_4^{2-}$
Марганцевая кислота ( $Mn^{+7}$ )	$HMnO_4$	Перманганат	$MnO_4^-$

\* Кислота неизвестна, существуют только соли.

Кислоты, в которых только один ион водорода  $H^+$  в молекуле кислоты может быть замещён на ион металла, называют *одноосновными*. Примеры одноосновных кислот: соляная кислота  $HCl$ , бромоводородная кислота  $HBr$ , уксусная кислота  $CH_3COOH$ . Кислоты, в которых больше одного иона водорода может быть замещено на ион металла, называют *многоосновными*. К ним относятся, например, серная кислота  $H_2SO_4$ , сероводородная кислота  $H_2S$ , угольная кислота  $H_2CO_3$ , сернистая кислота  $H_2SO_3$  (двухосновные), фосфорная кислота  $H_3PO_4$  (трёхосновная).



**Основаниями** называют вещества, диссоциирующие (ионизирующие) в водном растворе на ион металла и гидроксид-ион, в более широком смысле основание — акцептор протона.

Основания делят на две большие группы: гидроксиды металлов с общими формулами  $\text{MeOH}$ ,  $\text{Me(OH)}_2$ ,  $\text{Me(OH)}_3$ , где  $\text{Me}$  — химический элемент-металл, и основания, содержащие атом азота в степени окисления  $-3$ .

Среди гидроксидов металлов в особую группу выделяют щёлочи: растворимые в воде гидроксиды щелочных металлов —  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$  и щелочноземельных металлов —  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ . Гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды щелочноземельных металлов растворяются хуже. Некоторые щёлочи имеют тривиальные названия, например  $\text{NaOH}$  — едкий натр,  $\text{KOH}$  — едкое кали,  $\text{Ca(OH)}_2$  — гашёная известь.

Все остальные гидроксиды металлов нерастворимы в воде. Среди них выделяют группу амфотерных гидроксидов: гидроксид бериллия  $\text{Be(OH)}_2$ , гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$ , гидроксид алюминия  $\text{Al(OH)}_3$  и гидроксид хрома(III)  $\text{Cr(OH)}_3$ , а также группу слабоамфотерных: гидроксид меди(II)  $\text{Cu(OH)}_2$  и гидроксид железа(III)  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Во всех гидроксидах металлов один или несколько гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  (в зависимости от состава) могут быть замещены на ионы кислотных остатков.

Основания, содержащие атом азота с неподелённой парой электронов, представлены аммиаком  $\text{NH}_3$  и аминами (метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , анилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), которые вы изучали в курсе органической химии.

**Соли** — продукты замещения одного или нескольких катионов водорода  $\text{H}^+$  кислот на катионы металла или одного или нескольких гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  оснований на анионы кислотного остатка.

Соли аммония  $\text{NH}_4^+$  образуются путём донорно-акцепторного взаимодействия молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  с катионом водорода  $\text{H}^+$  кислоты.

Соли, не содержащие катионы водорода  $\text{H}^+$  и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , называют *средними*. Примеры средних солей: хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , ацетат калия  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , нитрат алюминия  $\text{Al(NO}_3)_3$ .

*Кислые соли* наряду с катионом металла или аммония содержат обязательно катион водорода  $\text{H}^+$ . Кислые соли образуют многоосновные кислоты. Если  $\text{An}^{2-}$  — анион кислотного остатка двухосновной

кислоты, то соответствующая кислая соль содержит анион  $\text{HAn}^-$ . Для трёхосновной кислоты  $\text{H}_3\text{An}$  возможны два аниона, соответствующие кислым солям:  $\text{HAn}^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{An}^-$ .

Названия анионов кислых солей образуются добавлением префикса **гидро-** к названию аниона, например  $\text{HSO}_4^-$  — гидросульфат,  $\text{HSO}_3^-$  — гидросульфит,  $\text{HS}^-$  — гидросульфид;  $\text{HCO}_3^-$  — гидрокарбонат. Примеры: гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ , гидросульфид кальция  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ . Для кислых солей трёхосновных кислот число незамещённых атомов водорода указывается числительной приставкой:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — дигидрофосфат калия.

Анионы кислых солей, в частности гидрокарбонаты, моногидрофосфаты и дигидрофосфаты, играют исключительно важную роль в поддержании постоянства pH крови.

*Основные соли* наряду с анионом кислотного остатка содержат обязательно гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ . Основные соли образуют гидроксиды с общими формулами  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_3$ . Катионы  $\text{Me}^{2+}$  в основных солях образуют гидроксокаation  $\text{MeOH}^+$ , а катионы  $\text{Me}^{3+}$  образуют два ряда гидроксокаатионов:  $\text{MeOH}^{2+}$  и  $\text{Me}(\text{OH})_2^+$ .

Названия катионов основных солей образуются добавлением префикса **гидроксо-** к названию катиона, например хлорид дигидроксожелеза(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , хлорид гидроксожелеза(III)  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ .

К основным солям относится гидроксиапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  — основное неорганическое вещество костной ткани человека.

*Двойные соли* содержат два разных катиона металла, или катион металла и катион  $\text{NH}_4^+$ , например сульфат аммония-железа(II)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфат алюминия-калия  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ . Кристаллогидраты двойных солей с общей формулой  $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  называют квасцами, например алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

*Смешанные соли* содержат два разных аниона, например хлорид-гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ . К смешанным солям относится фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , содержащийся в зубной эмали и придающий ей особую прочность и устойчивость при контакте с большими объёмами жидкостей, в том числе и кислыми.

## 7.2. Классификация реакций

Все реакции можно условно разделить на две большие группы: реакции, протекающие без изменения степеней окисления элементов, и окислительно-восстановительные реакции.

По характеру изменений в структурных единицах принято выделять четыре типа реакций: реакции соединения, разложения, заме-

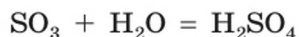
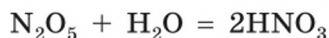


щения, обмена. Далеко не все реакции могут быть отнесены к одному из этих типов.

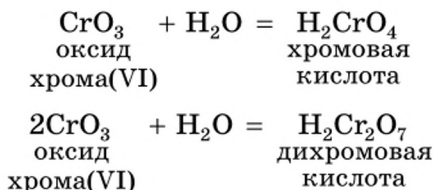
В реакции соединения вступают два или более простых или сложных вещества, в результате чего образуется одно сложное вещество.

Рассмотрим наиболее важные реакции соединения.

1. Взаимодействие с водой всех кислотных оксидов, за исключением оксида кремния(IV), например:



Один кислотный оксид может соответствовать двум или более кислотам:

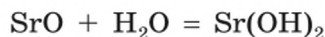


Оксид углерода(IV)  $\text{CO}_2$  и оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$  реагируют с водой обратимо, например:



Кремниевая кислота (гидроксид, соответствующий оксиду кремния(IV)  $\text{SiO}_2$ ) получается только косвенно.

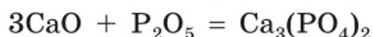
2. Основные оксиды, образованные щелочными ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) и щелочноземельными ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) металлами, непосредственно реагируют с водой, образуя щёлочи:



Другие оксиды металлов (оксид меди(II)  $\text{CuO}$ , оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оксид цинка  $\text{ZnO}$  и т. д.) с водой *не реагируют*, поэтому нерастворимые гидроксиды металлов — гидроксид меди(II)  $\text{Cu(OH)}_2$ , гидроксид железа(III)  $\text{Fe(OH)}_3$ , гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$ , гидроксид магния  $\text{Mg(OH)}_2$ , гидроксид марганца(II)  $\text{Mn(OH)}_2$ , гидроксид алюминия  $\text{Al(OH)}_3$ , гидроксид хрома(III)  $\text{Cr(OH)}_3$  и др. — получают только косвенно.

Составьте уравнения взаимодействия с водой следующих оксидов: 1) оксида азота(III); 2) оксида фосфора(V); 3) оксида серы(IV); 4) оксида натрия; 5) оксида бария.

3. Основные и кислотные оксиды могут реагировать между собой (обычно при нагревании), образуя соли, например:

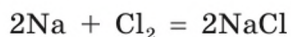
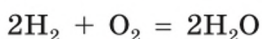


Составьте уравнения реакций между следующими веществами: 1) оксидом бария и оксидом азота(V); 2) оксидом натрия и оксидом серы(VI); 3) оксидом магния и оксидом хлора(VII).

Следует иметь в виду, что некоторых солей, соответствующих комбинации катиона (из основного оксида) и аниона (из кислотного оксида), не существует. В частности, к таким комбинациям относятся  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Именно поэтому невозможны реакции между оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксидом серы(IV)  $\text{SO}_2$ , оксидом железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксидом углерода(IV)  $\text{CO}_2$ .

Все перечисленные реакции соединения протекают без изменения степеней окисления элементов.

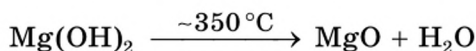
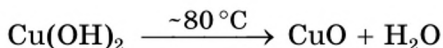
Реакции соединения могут быть и окислительно-восстановительными, к ним относятся многие реакции между простыми веществами, например:



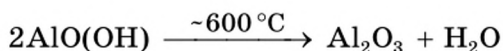
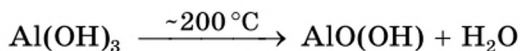
В реакции разложения вступает одно сложное вещество, в результате чего образуются два или несколько простых или сложных веществ.

Рассмотрим наиболее общие реакции разложения.

1. Термическое разложение нерастворимых гидроксидов металлов, например:



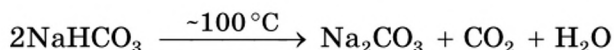
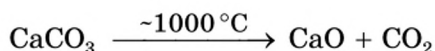
Гидроксиды состава  $\text{Me}(\text{OH})_3$  разлагаются в две стадии: сначала образуется метагидроксид состава  $\text{MeO}(\text{OH})$ , а затем — оксид  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , например:





Таким образом, для основных оксидов, образующих щёлочи, характерны реакции соединения с водой, а для нерастворимых гидроксидов — реакции разложения с образованием воды.

2. Термическое разложение нерастворимых карбонатов и всех гидрокарбонатов:



Приведённые выше реакции протекают без изменения степеней окисления элементов. К окислительно-восстановительным реакциям разложения, например, относятся все реакции разложения нитратов:

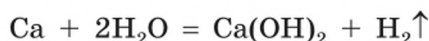
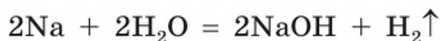


В реакции замещения вступают простое вещество и сложное вещество, в результате чего образуются новое простое вещество и новое сложное вещество.

Многие из реакций замещения протекают в соответствии с рядом стандартных электродных потенциалов металлов:

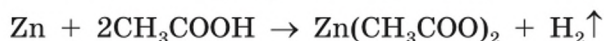
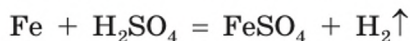
Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au

1. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой при комнатной температуре, например:

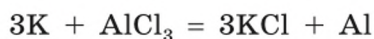
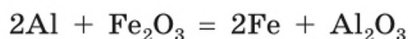


Менее активные металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, реагируют с парами воды.

2. Взаимодействие металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода, с большинством кислот (кроме азотной, концентрированной серной и самых слабых кислот), например:

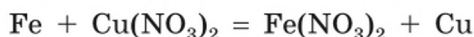
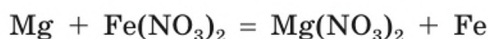


3. Металлы, стоящие левее в ряду стандартных электродных потенциалов, вытесняют металлы, стоящие правее, из их солей и оксидов. Реакции могут протекать в расплаве термически стабильных соединений (оксидов, хлоридов), например:



В первой реакции алюминий, как более активный металл, вытесняет железо из его оксида. Во второй реакции алюминий, как менее активный металл, вытесняется калием из хлорида алюминия.

В реакциях подобного типа, протекающих в растворе, принимают участие магний и металлы, стоящие правее в ряду стандартных электродных потенциалов:



Все реакции замещения — окислительно-восстановительные.

**В реакции обмена** вступают сложные вещества, которые обмениваются своими ионами.

В реакциях обмена принимают участие электролиты. В таких реакциях не происходит изменения степеней окисления. Реакции обмена протекают между кислотами и основаниями, основными оксидами и кислотами, кислотными оксидами и основаниями. Взаимодействия солей с кислотами, основаниями и между собой также относятся к реакциям обмена. Более подробно эти реакции будут рассмотрены в § 8—10.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите вещества, формулы которых перечислены ниже, и распределите их по классам неорганических соединений:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{MnO}_2$ .

2. Приведите примеры:

1) кислых солей угольной кислоты с однозарядным и двухзарядным катионом;

2) основных солей магния с однозарядным и двухзарядным анионом.

3. Установите, какие вещества, соответствующие комбинации «катион — анион», реально существуют, а какие нет или не существуют в присутствии воды:

1)  $\text{Ag}^+$  и  $\text{OH}^-$

8)  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$

2)  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$

9)  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$

3)  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{F}^-$

10)  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{I}^-$

4)  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$

11)  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Br}^-$

5)  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$

12)  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{I}^-$

6)  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$

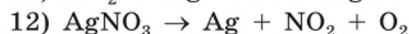
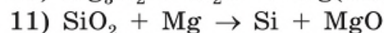
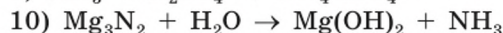
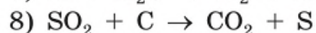
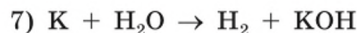
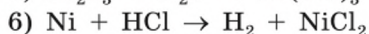
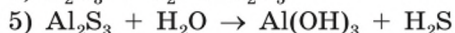
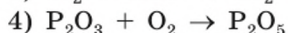
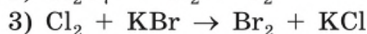
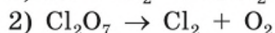
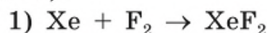
13)  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{I}^-$

7)  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$

Укажите, какие из реально существующих соединений растворимы в воде, а какие нет (используйте таблицу растворимости).



4. Расставьте коэффициенты (где необходимо) в приведённых схемах и укажите для каждой из них тип реакций (соединения, разложения, замещения, обмена):



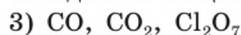
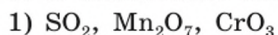
### ЗАДАЧИ

1. Вычислите количество вещества калия и массу воды, необходимые для приготовления 150 г 15%-ного раствора щёлочи.

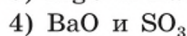
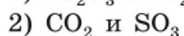
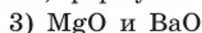
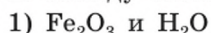
2. В 150 г 14,6%-ной соляной кислоты поместили измельчённый магний, в результате выделилось 4,48 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ (кроме воды) в образовавшемся растворе.

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. К кислотным оксидам относят каждое из веществ в группе



2. Между собой реагируют вещества, формулы которых



3. Верны ли следующие суждения о свойствах основных оксидов?

А. Основным оксидам соответствуют основания.

Б. Основные оксиды образуют только металлы.

1) верно только А

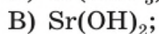
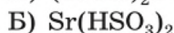
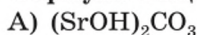
3) верны оба суждения

2) верно только Б

4) оба суждения неверны

4. Установите соответствие между формулой вещества и классом или группой соединений.

**Формула вещества**



**Класс или группа соединений**

1) оксид

2) кислая соль

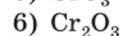
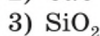
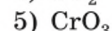
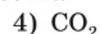
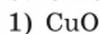
3) средняя соль

4) основная соль

5) гидроксид

6) нитрид

5. С водой взаимодействуют вещества



## § 8. Электролитическая диссоциация. Реакция нейтрализации

### 8.1. Электролиты и неэлектролиты

Вещества с ионной кристаллической решёткой (соли, щёлочи) и вещества молекулярного строения с полярной ковалентной связью (кислоты, аммиак) при растворении в воде подвергаются электролитической диссоциации, в результате чего образуются противоположно заряженные ионы. Катионы имеют положительный заряд и перемещаются во внешнем электрическом поле к катоду, анионы имеют отрицательный заряд, они перемещаются к аноду. Растворы, в которых содержатся ионы, способны проводить электрический ток.

В твёрдом состоянии ионные кристаллы электрический ток не проводят, однако расплавы ионных соединений способны его проводить. Растворы и расплавы, содержащие ионы, называют проводниками второго рода (проводниками первого рода называют металлы, в которых носителями заряда служат электроны).

**Электролиты** — вещества, способные к образованию проводников второго рода. Электролитами называют также сами растворы и расплавы, содержащие ионы.

Электролиты — практически все соли, кислоты и основания.

Вещества со слабополярными и неполярными ковалентными связями, неспособные к электролитической диссоциации, называют **неэлектролитами**.

К неэлектролитам относят все простые вещества, несолеобразующие и кислотные оксиды, многие органические вещества: все углеводороды, спирты, простые и сложные эфиры, в том числе жиры, альдегиды и кетоны, а также гетерофункциональные соединения, содержащие функциональные группы перечисленных классов соединений, например углеводы.

Диссоциации не подвергаются вещества с атомными и металлическими решётками.

Теорию электролитической диссоциации предложил в 1887 г. С. Арениус.



## 8.2. Теория электролитической диссоциации

В твёрдых веществах контакт с подходящим растворителем вызывает разрушение кристаллической решётки, связанное с ослаблением электростатического взаимодействия (у веществ ионного строения) или межмолекулярных взаимодействий (у веществ молекулярного строения). При растворении какой-либо соли, например хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , постепенный отрыв ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с поверхности кристалла осуществляется за счёт ион-дипольных взаимодействий (рис. 8.1).

Энергии, выделяющейся при гидратации ионов, должно быть достаточно для разрушения ионной кристаллической решётки.

При растворении полярных молекулярных веществ атом водорода  $\text{H}^{\delta+}$  молекулы воды притягивает отрицательно заряженный конец диполя молекулы растворяемого вещества, а атом кислорода  $\text{O}^{\delta-}$  молекулы воды притягивает положительно заряженный конец диполя молекулы растворяемого вещества (диполь-дипольное взаимодействие).

При растворении некоторых газов может происходить разрушение ковалентной связи. Так, например, при растворении хлороводорода в воде связь  $\text{H}-\text{Cl}$  разрывается за счёт образования более прочной ковалентной связи между атомом кислорода, входящим в состав воды, и атомом водорода, входящим в состав хлороводорода (по донорно-акцепторному механизму). Под действием диполей воды молекула хлороводорода распадается на ионы (рис. 8.2). Энергии, выделяющейся при гидратации ионов, должно быть достаточно для разрушения ковалент-

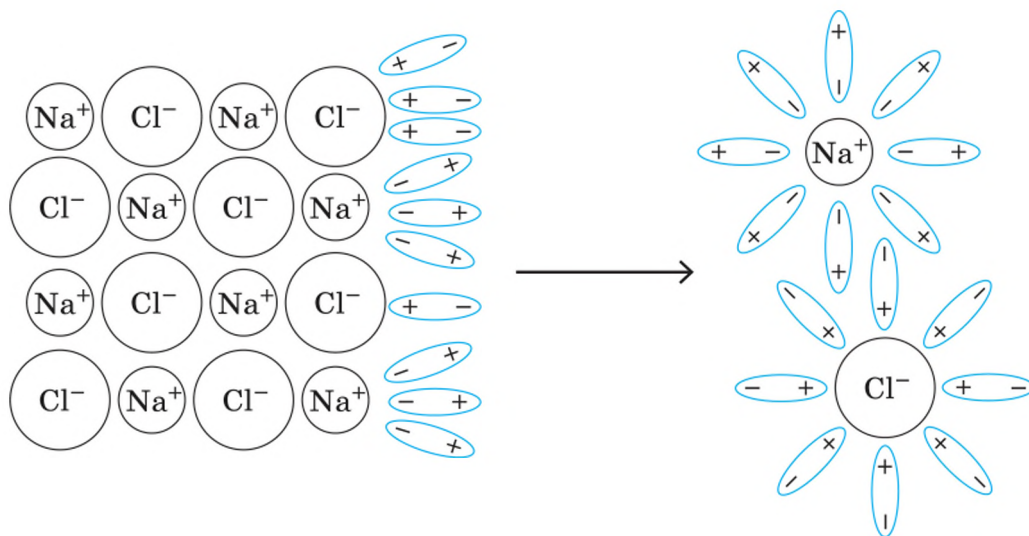


Рис. 8.1. Схема растворения вещества с ионной связью на примере хлорида натрия

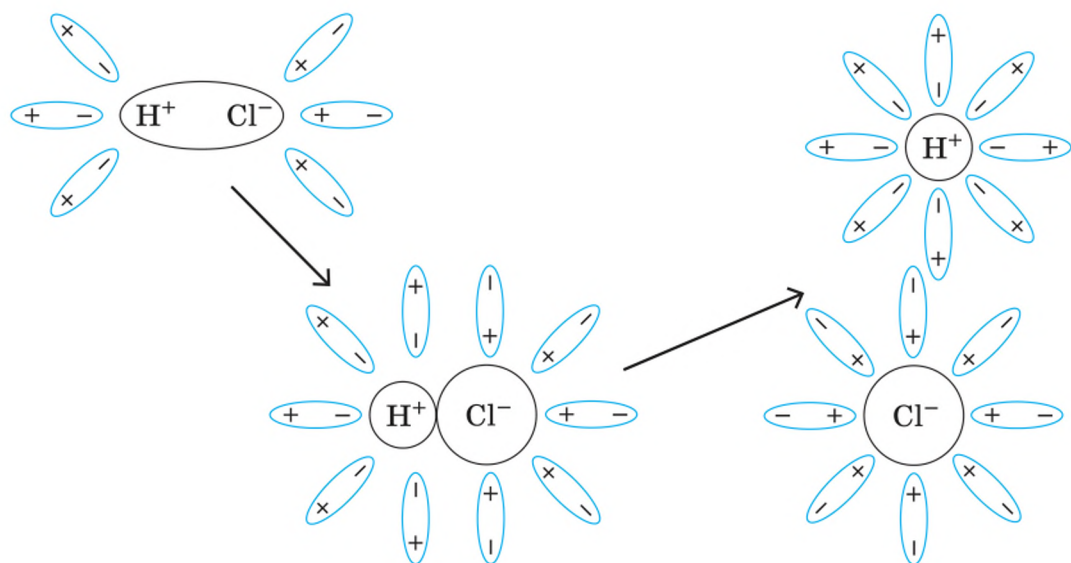


Рис. 8.2. Схема растворения вещества с полярной ковалентной связью на примере хлороводорода

ной связи в диполе. Как было показано в § 2, возникновение водородной связи играет важную роль в образовании некоторых растворов.

Способность молекулярных веществ к электролитической диссоциации характеризует не индивидуальное вещество, а систему, содержащую растворённое вещество и растворитель. Например, этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в воде — неэлектролит, а в среде жидкого аммиака — электролит; хлороводород в водном растворе — электролит, а в бензольном растворе — неэлектролит.

Большой вклад в развитие теории неводных растворов внёс советский физикохимик И. А. Каблуков.

Поскольку наибольшее значение в нашей жизни имеют водные растворы, в дальнейшем мы ограничимся только рассмотрением растворов, в которых растворителем служит вода.

Электролиты делят на сильные, средние и слабые. *Сильные электролиты* способны диссоциировать нацело; это означает, что вещество в растворе существует практически только в ионном виде. *Слабые электролиты* диссоциируют частично, и преобладающая форма их существования в растворе — молекулярная. Уравнения электролитической диссоциации записывают как уравнения обычных реакций, для сильных электролитов — с односторонней стрелкой, для средних и слабых — с двухсторонней, например:





К сильным электролитам относят:

- 1) щёлочи (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>);
- 2) кислоты (HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>);
- 3) практически все соли.

Количественно способность молекулярного электролита к диссоциации определяется **степенью ионизации (диссоциации)  $\alpha$** :

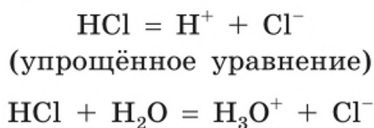
$$\alpha = \frac{N_{\text{иониз}}}{N_{\text{исх}}},$$

где  $N_{\text{исх}}$  — общее число молекул, находившихся в растворе,  $N_{\text{иониз}}$  — число молекул, распавшихся на ионы.

Степень ионизации выражают в долях единицы или в процентах. Степень диссоциации 0,01, или 1 %, означает, что из 100 молекул растворённого вещества только одна распалась на ионы. Степень диссоциации зависит от концентрации электролита, она увеличивается по мере уменьшения концентрации. Следовательно, сравнивать электролиты между собой по степени ионизации можно только при определённой концентрации электролита.

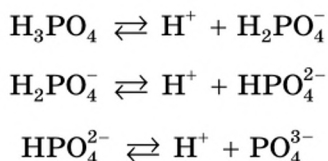
### 8.3. Диссоциация кислот, оснований и солей

При диссоциации кислот в растворе появляются ионы водорода, точнее, ионы гидроксония. Покажем это на примере хлороводорода:



За счёт появления в растворе ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  все водные растворы кислот имеют кислый вкус и окрашивают лакмус в красный цвет.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, например фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



По первой ступени фосфорная кислота — электролит средней силы, диссоциация по второй ступени происходит в значительно меньшей степени, потому что положительно заряженная частица (катион водорода  $H^+$ ) отрывается от отрицательно заряженной частицы (дигидрофосфат-иона  $H_2PO_4^-$ ), а не от нейтральной частицы (молекулы  $H_3PO_4$ ), как по первой ступени. Диссоциация по третьей ступени проходит незначительно.

При диссоциации щелочей в растворе появляются гидроксид-ионы  $OH^-$ :

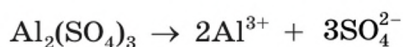


Растворы, содержащие гидроксид-ионы, мыльные на ощупь и окрашивают лакмус в синий цвет, а фенолфталеин — в малиновый.

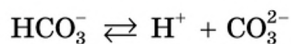
Щёлочи диссоциируют необратимо. Аммиак, слабое основание, подвергается обратной ионизации в соответствии с уравнением



Средние соли диссоциируют в одну стадию:

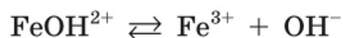


В отличие от средних солей кислые соли диссоциируют ступенчато:



Гидрокарбонат калия, как и все соли, сильный электролит и по первой ступени полностью диссоциирует на ион калия и гидрокарбонат-ион. Диссоциация гидрокарбонат-иона, вторая ступень диссоциации соли, совпадающая со второй стадией диссоциации угольной кислоты, — обратимый процесс, равновесие которого сильно смещено влево. Таким образом, в растворе гидрокарбоната калия присутствуют в основном ионы калия  $K^+$  и гидрокарбонат-ионы  $HCO_3^-$ , и лишь незначительно катионы водорода  $H^+$  и карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$ .

Ступенчатой диссоциации подвергаются и основные соли, например:



Двойные и смешанные соли диссоциируют в одну стадию, т. е. не ступенчато.

Составьте уравнения диссоциации следующих веществ: 1) гидрокарбоната кальция; 2) сернистой кислоты; 3) нитрата бария; 4) азотной кислоты; 5) хлорида-гипохлорита кальция; 6) гидроксида лития; 7) метиламина; 8) сульфата аммония-железа(II); 9) сульфата гидроксоникеля(II).



## 8.4. Реакция нейтрализации

Вода очень слабый электролит и диссоциирует в очень незначительной степени:

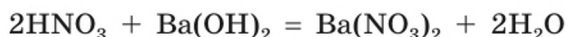
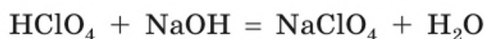
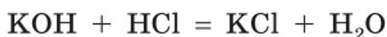


Концентрации катионов водорода  $\text{H}^+$  и гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в чистой воде при 25 °С равны  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Следовательно, если в воду добавить одновременно кислоту и основание, будет происходить реакция

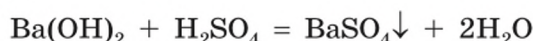


Это сокращённое ионное уравнение *реакции нейтрализации*, т. е. реакции между кислотой и основанием. Термин «нейтрализация» в данном случае означает, что в ходе реакции утрачиваются исходные свойства растворов кислот (кислый вкус, окрашивание лакмуса в красный цвет) и растворов щелочей (мылкость, окрашивание лакмуса в синий цвет).

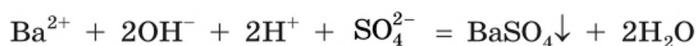
Приведённое выше сокращённое ионное уравнение соответствует всем реакциям между сильными кислотами и щелочами, не сопровождающимся образованием осадка. Примеры молекулярных реакций, соответствующих указанному ионному уравнению:



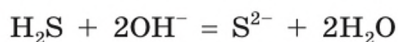
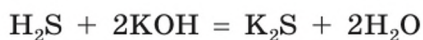
Существует следующее правило записи ионных уравнений: сильные электролиты представляют в виде ионов, слабые электролиты — в молекулярной форме, а осадки — в виде формульных единиц, т. е. в «молекулярной» форме. Молекулярному уравнению реакции нейтрализации между гидроксидом бария и серной кислотой



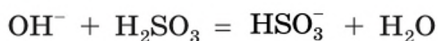
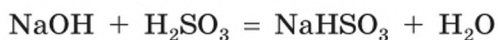
соответствует ионное уравнение



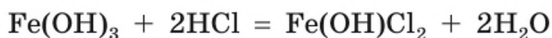
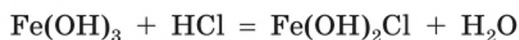
Реакции нейтрализации протекают всегда, если хотя бы один исходный электролит сильный. Приведём примеры реакций слабой кислоты (сероводородная кислота  $\text{H}_2\text{S}$ ) с сильным основанием и слабого основания (аммиак  $\text{NH}_3$ ) с сильной кислотой в молекулярной и сокращённой ионной форме:



При неполной нейтрализации многоосновных кислот образуются кислые соли, например:

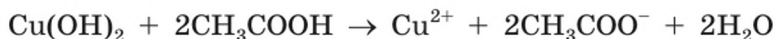
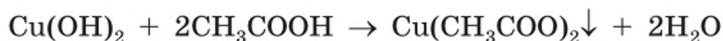


Основания с общими формулами  $\text{Me}(\text{OH})_3$  и  $\text{Me}(\text{OH})_2$  при неполной нейтрализации образуют основные соли, например:

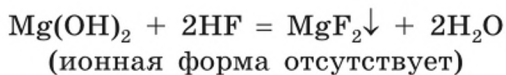


Составьте уравнения реакций нейтрализации в молекулярной и сокращённой ионной форме между: 1) гидроксидом цинка и иодоводородной кислотой; 2) гидроксидом стронция и уксусной кислотой.

Реакция нейтрализации между двумя слабыми электролитами возможна в том случае, если предполагаемый продукт взаимодействия может существовать в присутствии воды. Это проверяют по таблице растворимости кислот, оснований и солей. Если в этой таблице для соли указано Р (растворимая), М (малорастворимая) или Н (нерастворимая), это означает, что соль существует в присутствии воды. Ацетат меди(II) существует в водной среде (растворим), поэтому реакция нейтрализации между уксусной кислотой (слабый электролит) и гидроксидом меди(II) (слабый электролит) протекает:



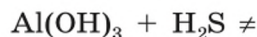
Возможна также реакция между гидроксидом магния и плавиковой кислотой, поскольку фторид магния нерастворим в воде:



Комбинациям ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$  в таблице растворимости соответствуют прочерки (—): карбоната железа(III) не существует, сульфид алюминия полностью разлагается водой, следовательно, реак-



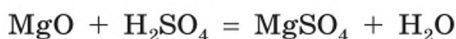
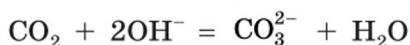
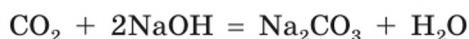
ции между гидроксидом железа(III) и угольной кислотой, гидроксидом алюминия и сероводородом не протекают:



Укажите, какие из приведённых ниже пар веществ вступают в реакцию нейтрализации: 1) аммиак и серная кислота; 2) аммиак и кремниевая кислота; 3) гидроксид алюминия и соляная кислота; 4) гидроксид алюминия и угольная кислота; 5) гидроксид хрома(III) и сернистая кислота; 6) гидроксид хрома(III) и азотная кислота. Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Как было показано, кислоты и основания в определённом смысле противоположны по свойствам: кислота нейтрализует основание, а основание — кислоту. Противоположными свойствами обладают кислотные оксиды и основания, а также основные оксиды и кислоты.

В реакциях кислотных оксидов с основаниями и основных оксидов с кислотами, как и в реакции нейтрализации, образуются соли. Приведём примеры реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме:



Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме между: 1) оксидом серы(IV) и гидроксидом бария; 2) оксидом железа(III) и бромоводородной кислотой.

По причинам, указанным выше, невозможны, например, реакции между оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и углекислым газом  $\text{CO}_2$ , оксидом железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и угольной кислотой  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и т. д.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите формулы:

- 1) гидроксида лития;
- 2) гидроксида стронция;
- 3) серной кислоты;
- 4) соляной кислоты;
- 5) водорода;
- 6) серы;
- 7) сероводорода;

- 8) плавиковой кислоты;
- 9) гидроксида магния;
- 10) сульфата магния;
- 11) угольной кислоты;
- 12) силиката натрия;
- 13) азотистой кислоты;
- 14) оксида азота(II).

Укажите, какие из перечисленных веществ относятся: а) к сильным электролитам; б) к слабым электролитам; в) к неэлектролитам.

2. Составьте уравнения электролитической диссоциации, в ходе которой образуются: 1) два катиона и один анион; 2) два аниона и один катион; 3) по одному однозарядному аниону и катиону; 4) по одному двухзарядному аниону и катиону.

## ЗАДАЧИ

1. Какой объём (н. у.) оксида серы(IV) пропустили через раствор гидроксида кальция, если при этом была получена только кислая соль и её масса составила 60,6 г?

2. Вычислите массу оксида железа(III), который вступает в реакцию с 88,2 г серной кислоты.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Для растворов сильных электролитов экспериментально определённая степень диссоциации всегда меньше 100 %. Например, при концентрации 0,1 моль/л  $\alpha(\text{HCl}) = 92 \%$ ;  $\alpha(\text{HI}) = 95 \%$ ;  $\alpha(\text{NaCl}) = 94 \%$ . Объясните этот феномен, принимая во внимание, что молекул сильных электролитов в растворе нет, а степень диссоциации часто называют кажущейся. (*Подготовьтесь аргументировать свою точку зрения во время обсуждения в классе.*)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. С образованием только гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в качестве анионов диссоциирует

- 1)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$       2)  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$       3)  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$       4)  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$

2. Соляная кислота **не реагирует**

- 1) с гидроксидом кальция      3) с оксидом бария  
2) с гидроксидом меди(II)      4) с серной кислотой

3. Гидроксид марганца(II) реагирует с каждым из двух веществ

- 1) оксидом магния и соляной кислотой  
2) аммиаком и азотной кислотой  
3) водой и серной кислотой  
4) иодоводородом и серной кислотой

4. Установите соответствие между левой частью ионного уравнения (в общем виде) и исходными веществами.

**Левая часть ионного уравнения**

- А)  $2\text{HAn} + \text{Me}(\text{OH})_2 \rightarrow$   
Б)  $2\text{H}^+ + 2\text{An}^- + \text{Me}(\text{OH})_2 \rightarrow$   
В)  $2\text{HAn} + \text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow$   
Г)  $2\text{H}^+ + 2\text{An}^- + \text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow$

**Исходные вещества**

- 1) сероводород и гидроксид цезия  
2) плавиковая кислота и гидроксид цинка  
3) уксусная кислота и гидроксид бария  
4) соляная кислота и гидроксид стронция  
5) фосфорная кислота и гидроксид лития  
6) азотная кислота и гидроксид магния



5. Сильные электролиты — это

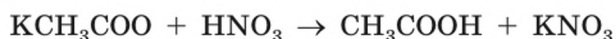
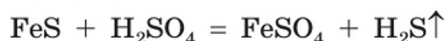
- |         |                                   |
|---------|-----------------------------------|
| 1) HBr  | 4) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 2) HI   | 5) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |
| 3) NaBr | 6) Br <sub>2</sub>                |

## § 9. Реакции обмена с участием солей

### 9.1. Взаимодействие средних солей с кислотами

Реакции с участием солей протекают либо с образованием слабого электролита, либо с образованием осадка, причём в некоторых случаях осадок представляет собой слабый электролит, например кремниевую кислоту H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Иными словами, должно происходить связывание ионов. Рассмотрим условия взаимодействия средних солей с кислотами.

*Условие 1.* Реакция протекает, если более сильная кислота вытесняет слабую кислоту из её растворимой или нерастворимой соли. Сильные кислоты (соляная кислота, серная кислота, азотная кислота) реагируют практически со всеми солями, образованными слабыми кислотами, например:



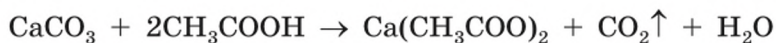
Из нерастворимых солей только некоторые сульфиды, в частности сульфид меди(II) CuS, сульфид свинца(II) PbS, сульфид серебра Ag<sub>2</sub>S, не реагируют с кислотами с выделением сероводорода.

Сильные кислоты (HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) в отсутствие растворителя несколько различаются по силе, однако вода по отношению к ним оказывает нивелирующий эффект, т. е. выравнивает их по силе. Именно поэтому в водном растворе они не могут вытеснять друг друга из солей (без образования осадка).

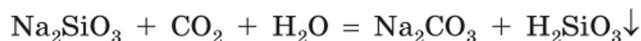
Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между следующими веществами: 1) сульфитом кальция и бромоводородной кислотой в избытке; 2) карбонатом бария и азотной кислотой в избытке; 3) сульфидом натрия и иодоводородной кислотой в избытке.

При действии на соли других кислот, не относящихся к сильным, необходимо иметь представление о сравнительной силе кислот. К при-

меру, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильнее угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая, в свою очередь, сильнее кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Именно поэтому уксусная кислота реагирует с карбонатами, вытесняя угольную кислоту:



Угольная кислота не реагирует с ацетатами, но взаимодействует с растворимыми силикатами, вытесняя более слабую кислоту, которая к тому же выпадает в осадок:



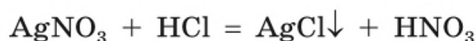
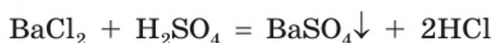
Сила наиболее важных кислот в порядке убывания представлена в ряду



Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между следующими веществами: 1) сульфидом калия и уксусной кислотой в избытке; 2) силикатом калия и сероводородной кислотой; 3) ацетатом кальция и плавиковой кислотой.

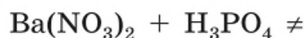
Сильные кислоты не вытесняют друг друга из солей в водных растворах, поэтому при смешивании, например, водных растворов хлорида натрия  $\text{NaCl}$  и серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и соляной кислоты  $\text{HCl}$  реакция не протекает.

*Условие 2.* Реакция протекает, если растворимые соли кальция, стронция, бария реагируют с серной кислотой, а растворимые соли серебра — с галогеноводородными кислотами, например:

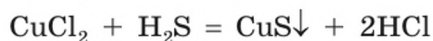
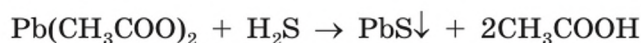


Обратите внимание на то, что в приведённых примерах с солями реагируют сильные кислоты.

Соли сильных кислот *не взаимодействуют* с угольной кислотой ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), сернистой кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_3$  или  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), фосфорной кислотой, например:



*Условие 3.* Растворимые соли меди(II), свинца(II), серебра(I) реагируют с сероводородом:





Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между следующими веществами: 1) ацетатом серебра и бромоводородной кислотой; 2) фторидом серебра и иодоводородной кислотой; 3) нитратом кальция и серной кислотой.

**Условие 4.** Протекают реакции хлоридов и нитратов с серной кислотой в отсутствие воды. В водном растворе реакция между хлоридом натрия и серной кислотой не протекает, так как не происходит связывания ионов, поскольку серная кислота и хлороводород — сильные электролиты, в водной среде одинаковой силы и вытеснять друг друга не могут; также не может образоваться и осадок:

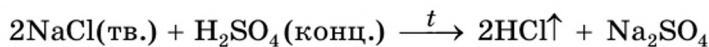


Однако при действии на твёрдый хлорид натрия концентрированной серной кислоты протекает реакция

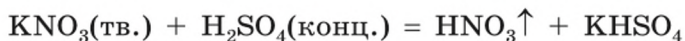


Объясняется это тем, что при отсутствии воды хлороводород на ионы не диссоциирует. В отличие от серной кислоты HCl при обычных условиях — газ и выделяется из реакционной смеси.

При нагревании образуется не кислая, а средняя соль:



Аналогично объясняется и возможность протекания реакции между твёрдыми нитратами и концентрированной серной кислотой:



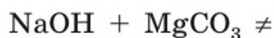
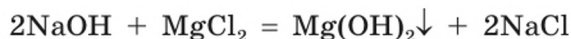
В приведённых выше реакциях одна сильная кислота (серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) вытесняет другую (хлороводород HCl и азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ ) за счёт разницы в летучести. Таким образом, нелетучие кислоты могут вытеснять летучие из их солей.

## 9.2. Взаимодействие средних солей с основаниями

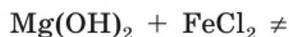
Связывание ионов в слабый электролит или осадок также обязательное условие взаимодействия солей с основаниями.

**Условие 1.** Реакция протекает, если более сильное основание вытесняет слабое из его солей. В такие реакции вступают только растворимые соли и растворимые основания, т. е. щёлочи, включая гидроксид кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  и аммиак. Все щёлочи взаимодействуют с растворимыми солями тех катионов, которые образуют нерастворимые гидроксиды. Гидроксид натрия реагирует, например, с хлоридом магния

(растворимая соль), но не реагирует с карбонатом магния (нерастворимая соль):



Нерастворимые основания в такие реакции не вступают:



В водном растворе сильные основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ) не отличаются по силе и не могут вытеснять друг друга из солей (без образования осадка).

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций: 1) гидроксида бария с сульфатом железа(III); 2) гидроксида кальция с фторидом серебра.

Поскольку гидроксид серебра  $\text{AgOH}$  неустойчив, при действии щелочей на соли серебра образуется оксид:

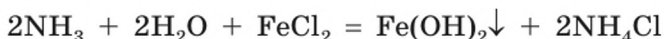


Запишите для этой реакции уравнение в сокращённой ионной форме.

Щёлочи вытесняют аммиак из солей аммония:



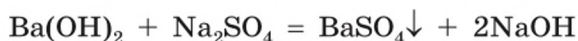
В то же время аммиак осаждает нерастворимые гидроксиды металлов (кроме гидроксида магния):



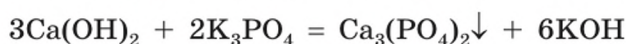
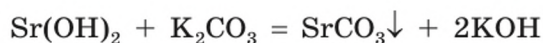
Это объясняется тем, что гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , как и любая другая щёлочь, более сильное основание, чем аммиак  $\text{NH}_3$ . Аммиак же как основание сильнее гидроксида железа(II)  $\text{Fe(OH)}_2$  и всех остальных нерастворимых гидроксидов металлов, кроме гидроксида магния  $\text{Mg(OH)}_2$ , который занимает промежуточное положение между щелочами и аммиаком.

Составьте уравнения в молекулярной и сокращённой ионной форме для реакций, протекающих в водной среде: 1) между гидроксидом бария и нитратом аммония; 2) между аммиаком и сульфатом алюминия.

*Условие 2.* Реакция протекает, если образуются осадки с общими формулами  $\text{MeCO}_3$ ,  $\text{MeSO}_4$ ,  $\text{MeSO}_3$ ,  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MeSiO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Это возможно при действии гидроксидов щелочноземельных металлов на растворимые карбонаты, сульфаты, сульфиты, фосфаты и силикаты. Приведём примеры таких реакций:







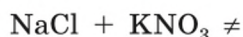
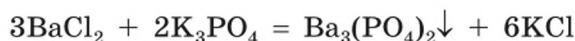
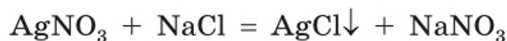
При действии щелочей, образованных щелочноземельными металлами, на соли аммония (карбонат, сульфат, сульфит) одновременно с выпадением осадка происходит также вытеснение более слабого основания:



Составьте уравнения в молекулярной и ионной форме для реакций, протекающих в водной среде: 1) между гидроксидом кальция и силикатом натрия; 2) между гидроксидом бария и сульфатом аммония.

### 9.3. Взаимодействие средних солей между собой

В водных растворах в реакцию вступают только растворимые соли, при этом обязательно должен образоваться осадок:



(реакция не протекает, так как не образуется осадок)



(реакция не протекает, так как исходная соль нерастворима)

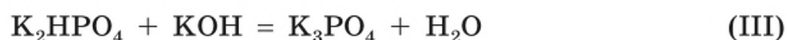
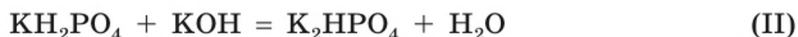
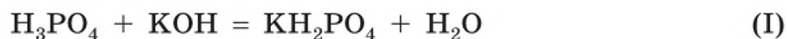
Составьте уравнения в молекулярной и сокращённой ионной форме для реакций, протекающих в водной среде: 1) между бромидом кальция и карбонатом аммония; 2) между нитратом бария и сульфитом калия.

При составлении уравнений реакций с участием солей следует иметь в виду, что в ряде случаев протекают окислительно-восстановительные реакции (они будут рассмотрены позже). Здесь же обратим внимание на часто встречающиеся ошибки. Не подчиняются приведённым выше закономерностям реакции с участием следующих веществ и ионов:

- 1) соединений железа(III) и сульфидов (продукты  $\text{Fe}^{2+}$ , S);
- 2) соединений железа(III) и иодидов (продукты  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}_2$ );
- 3) соединений меди(II) и иодидов (продукты  $\text{CuI}$ ,  $\text{I}_2$ );
- 4) азотной кислоты и сульфидов, гидросульфидов (продукты S, NO);
- 5) азотной кислоты и сульфитов, гидросульфитов (продукты  $\text{SO}_4^{2-}$ , NO);
- 6) азотной кислоты и соединений железа(II) (продукты  $\text{Fe}^{3+}$ , NO).

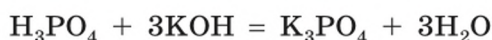
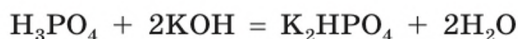
## 9.4. Реакции с участием кислых солей

При постепенном добавлении щёлочи, например гидроксида калия КОН, к фосфорной кислоте протекают реакции частичной (I и II) и полной (III) нейтрализации:

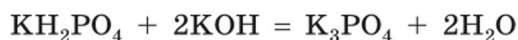


В рамках протолитической теории, предложенной в 1923 г. Й. Брёнстедом и Т. Лоури, *кислота* — частица (ионная или молекулярная), отдающая протон. Таким образом, в представленных реакциях кислотами являются не только фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (молекулярная форма), но и ионы: дигидрофосфат-ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и гидрофосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

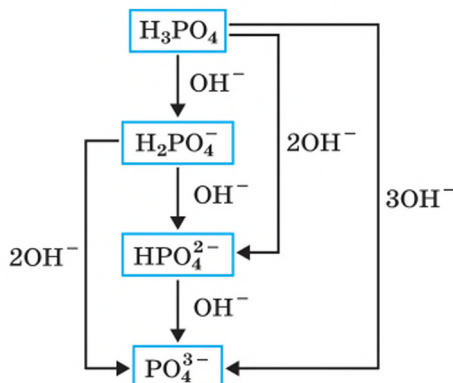
При взаимодействии фосфорной кислоты со щёлочью может образоваться не только дигидрофосфат-ион (реакция I), но и гидрофосфат-ион и фосфат-ион:



Образование того или иного продукта зависит от молярного соотношения реагентов. Аналогично при добавлении щёлочи к соли, содержащей дигидрофосфат-ион, возможно образование не только гидрофосфат-иона (реакция II), но и фосфат-иона:

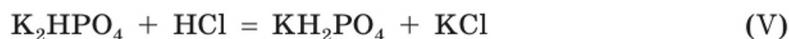
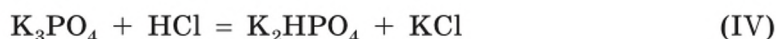


Приведённую выше информацию обобщает следующая схема:





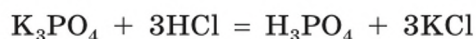
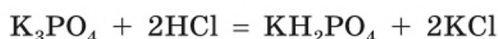
Если же к среднему фосфату постепенно добавлять сильную кислоту, например соляную кислоту, реакции будут протекать в противоположном направлении:



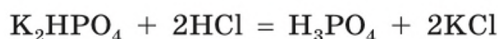
Реакция IV протекает, так как сильная кислота (в этом примере соляная кислота HCl) вытесняет слабую кислоту —  $\text{HPO}_4^{2-}$ . В реакции V сильная кислота вытесняет слабую кислоту —  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а в реакции VI —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

В рамках протолитической теории *основание* — частица (ионная или молекулярная), принимающая протон. Таким образом, в реакциях IV—VI основания представлены следующими ионами: фосфат-ионом  $\text{PO}_4^{3-}$ , гидрофосфат-ионом и дигидрофосфат-ионом  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

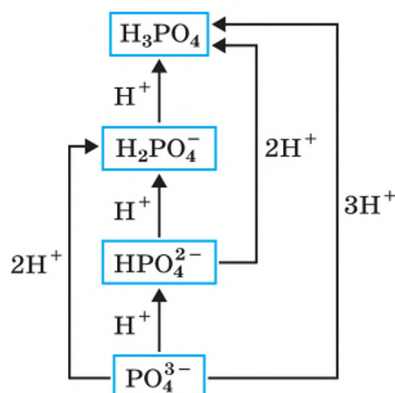
Взаимодействие фосфата калия с соляной кислотой может привести к образованию не только гидрофосфата калия (реакция IV), но и дигидрофосфата калия, и самой фосфорной кислоты:



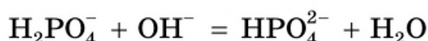
К образованию фосфорной кислоты приводит и взаимодействие гидрофосфата калия с избытком соляной кислоты:



Перечисленные реакции можно также проиллюстрировать схемой, представляющей собой «зеркальное отражение» предыдущей схемы:



Реакции II и VI показывают, что дигидрофосфат калия реагирует как с гидроксидом калия KOH, так и с соляной кислотой HCl. Иными словами, дигидрофосфат-ион может и протонироваться, т. е. присоединять протон, и депротонироваться, т. е. отдавать протон:



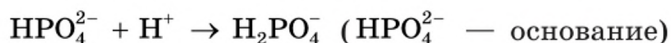
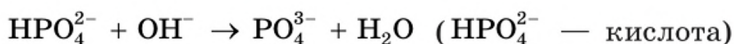
депротонирование



протонирование

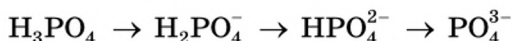
Очевидно, что дигидрофосфат-ион проявляет и кислотные, и основные свойства.

Аналогичные рассуждения справедливы для гидрофосфат-иона. Приведём в ионном виде уравнения реакций III и V:



Частицы, обладающие и кислотными, и основными свойствами, называют *амфолитами*. Таким образом, любая кислая соль реагирует как с сильными кислотами, так и со щелочами.

Обратимся ещё раз к последовательности частиц, образующихся при последовательной нейтрализации фосфорной кислоты:



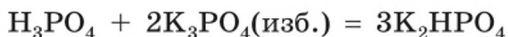
В растворе могут сосуществовать в заметных концентрациях только смежные частицы, представленные в схеме, т. е.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Частицы, разделённые промежуточными формами, реагируют между собой. Так, например, фосфорная кислота и гидрофосфат калия образуют дигидрофосфат калия:



Взаимодействие фосфорной кислоты и фосфата калия может привести к образованию и дигидрофосфата калия, и гидрофосфата калия. В условиях избытка фосфорной кислоты образуется дигидрофосфат калия:



При избытке фосфата калия продукт — гидрофосфат калия:





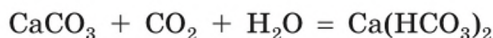
Фосфат калия реагирует также с дигидрофосфатом калия, при этом образуется гидрофосфат калия:



Аналогичные реакции характерны и для солей слабых двухосновных кислот — угольной, сернистой, сероводородной.

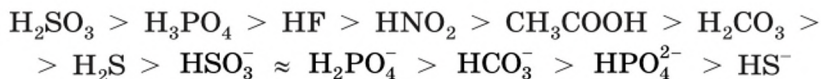
Составьте уравнения реакций: 1) протекающих при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида бария (две реакции); 2) между карбонатом калия и азотной кислотой (две реакции); 3) гидрокарбоната натрия с раствором гидроксида калия; 4) гидрокарбоната натрия с разбавленным раствором серной кислоты.

Карбонат кальция, представляющий собой одну из важнейших осадочных пород, реагирует с растворённым в воде углекислым газом:

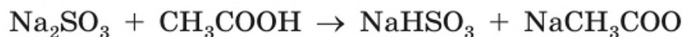


Подземные реки, протекающие в массивах известняка, постепенно растворяют его в соответствии с приведённой реакцией. В результате этого вода из артезианских скважин содержит повышенные концентрации ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и гидрокарбонат-ионов  $\text{HCO}_3^-$ , что обуславливает временную жёсткость воды. Вымывание известняка под действием описанной реакции лежит в основе карстовых явлений: образования пещер, сталактитов и сталагмитов, воронок и т. д.

Анионы кислых солей ( $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), как уже было показано, — кислоты, так как способны к отщеплению катионов водорода  $\text{H}^+$ . Все они — слабые кислоты. Сравнительная сила некоторых молекулярных и анионных кислот (в порядке убывания силы) представлена последовательностью:



Используя этот ряд, можно прогнозировать продукты взаимодействия с участием солей слабых кислот, в том числе кислых, с другими слабыми кислотами. Например, при добавлении уксусной кислоты к раствору сульфита натрия образуется кислая соль:



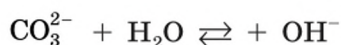
Уксусная кислота, как более сильная, чем гидросульфит-ион, вытесняет его из соли, но вытеснить сернистую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) не может, так как слабее её.

## 9.5. Гидролиз солей

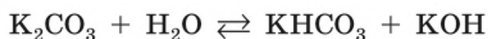
Вода, как очень слабый электролит, в небольшой степени диссоциирует на ионы водорода и гидроксид-ионы:



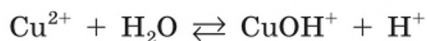
Анионы, образовавшиеся в результате необратимой диссоциации сильных кислот, не могут связываться с ионами водорода, образующимися при диссоциации воды. В то же время анионы, образовавшиеся в результате обратимой диссоциации слабых кислот, могут связываться с ионами водорода, образующимися при диссоциации воды, например:



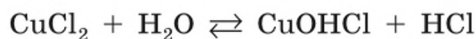
В молекулярной форме:



Аналогично катионы, образовавшиеся в результате необратимой диссоциации сильных оснований, не могут связываться с гидроксид-ионами, образующимися при диссоциации воды. В то же время катионы, образовавшиеся в результате обратимой диссоциации слабых оснований, могут связываться с гидроксид-ионами, образующимися при диссоциации воды, например:



В молекулярной форме:



Взаимодействие солей с водой называют **ионным гидролизом**.

Различают гидролиз по катиону и гидролиз по аниону.

Гидролиз характерен для следующих катионов:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (соли магния гидролизуются незначительно, соли серебра не гидролизуются).

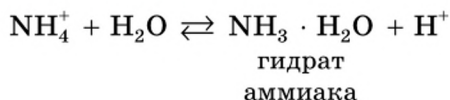
В общем виде гидролиз по катиону протекает по уравнению



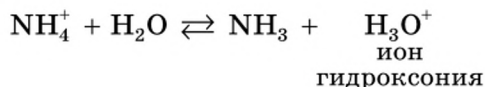
Трёхзарядные катионы образуют гидроксокатион  $\text{KtOH}^{2+}$ , например  $\text{AlOH}^{2+}$ , двухзарядные —  $\text{KtOH}^+$ , например  $\text{ZnOH}^+$ . В большинстве случаев гидролиз идёт по первой ступени, причём равновесие, как прави-



ло, сильно смещено в сторону исходной соли. Гидролиз иона аммония заканчивается образованием аммиака:



Более точно:



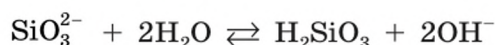
Катионы, способные к гидролизу, смещают равновесие диссоциации воды, в результате чего возникает избыток ионов водорода, точнее, ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Таким образом, водные растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, — сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$ , нитрата железа(II)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  и др. — имеют кислую реакцию среды. Бесцветные растворы таких солей окрашивают лакмус в красный цвет.

Гидролиз характерен для следующих анионов:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (нитриты и фториды гидролизуются незначительно).

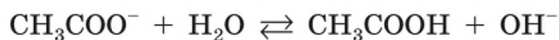
В общем виде гидролиз по аниону протекает по уравнению



Фосфат-ион образует гидрофосфат-ион, двухзарядные анионы — ионы  $\text{HAn}^-$ , например  $\text{HS}^-$ . Гидролиз силикат-иона сопровождается образованием кремниевой кислоты:



При гидролизе однозарядного аниона образуется кислота, например:

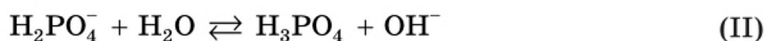


Анионы, способные к гидролизу, смещают равновесие диссоциации воды, в результате чего возникает избыток гидроксид-ионов. Следовательно, водные растворы солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами (карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ацетат бария  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , сульфид калия  $\text{K}_2\text{S}$  и др.), имеют щелочную реакцию среды и окрашивают лакмус в синий цвет.

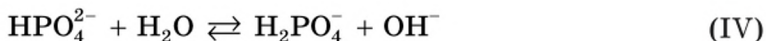
Водные растворы солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями, не подвергаются гидролизу и имеют нейтральную реакцию.

Растворы кислых солей могут быть как кислыми, так и щелочными. Рассмотрим эту проблему на примере дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Дигидрофосфат-ион способен как к ионизации (I), так и к гидролизу (II):



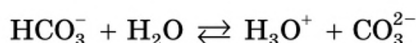
Для гидрофосфат-иона принципиально возможны те же процессы: кислотная ионизация (III) и гидролиз (IV):



Реакции I и III — вторая и третья ступени диссоциации фосфорной кислоты, по второй ступени диссоциация проходит полнее. Реакции IV и II — вторая и третья ступени гидролиза фосфат-иона, гидролиз по третьей ступени протекает незначительно. Таким образом, более полно протекают реакции I и IV. Это означает, что в случае дигидрофосфат-иона преобладающий процесс — ионизация, поэтому раствор дигидрофосфата натрия имеет кислую реакцию среды. В случае же гидрофосфат-иона преобладает процесс гидролиза, в результате чего раствор гидрофосфата натрия имеет щелочную реакцию среды.

По тем же соображениям раствор гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$  имеет слабощелочную реакцию среды, а раствор гидросульфита натрия  $\text{NaHSO}_3$  — слабокислую.

Кисотно-основные свойства гидрокарбонат-иона определяются кислотной ионизацией:

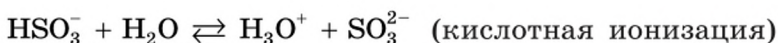


и гидролизом:



Из двух представленных равновесий преобладает равновесие гидролиза, что обуславливает слабощелочной характер растворов, содержащих гидрокарбонаты щелочных металлов.

Для гидросульфит-иона из двух возможных равновесий в водной среде:



и





в большей степени равновесие смещено вправо в случае кислотной ионизации. Это объясняет, почему растворы, содержащие гидросульфиты щелочных металлов, — слабокислые.

Существуют соли, образованные и слабой кислотой, и слабым основанием. Характер среды растворов таких солей определяется сравнительной силой электролитов.

Рассмотрим три соли, образованные ионом аммония: фторид  $\text{NH}_4\text{F}$ , цианид  $\text{NH}_4\text{CN}$ , ацетат  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Аммиак как электролит сильнее по сравнению с циановодородом (синильной кислотой)  $\text{HCN}$ , но слабее по сравнению с фтороводородом (плавиковой кислотой)  $\text{HF}$ . Это объясняет то, что раствор фторида аммония имеет кислую среду, а раствор цианида аммония — щелочную среду. Уксусная кислота и аммиак весьма близки друг к другу по силе как электролиты, поэтому раствор ацетата аммония практически нейтральный.

Сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  подвергается необратимому гидролизу, поскольку образующиеся продукты уходят из раствора в виде осадка и газа:



Более сложный случай представляет собой *совместный гидролиз*. Он протекает при взаимодействии соли, содержащей трёхзарядный катион, и соли, содержащей анион слабой летучей двухосновной кислоты:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Катион металла при этом образует гидроксид, а анион — газ, как указано в таблице 9.1.

Примеры реакций совместного гидролиза:

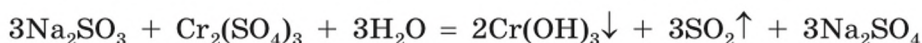
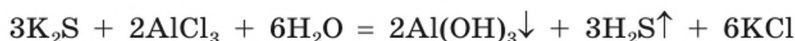


Таблица 9.1

Продукты реакций совместного гидролиза

Анионы	Катионы		
	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{CO}_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{CO}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{CO}_2$
$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{SO}_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{SO}_2$	ОВР*
$\text{S}^{2-}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_2\text{S}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_2\text{S}$	ОВР*

\* Протекает окислительно-восстановительная реакция (ОВР).

В реакцию совместного гидролиза вступают также ионы аммония  $\text{NH}_4^+$  и силикат-ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

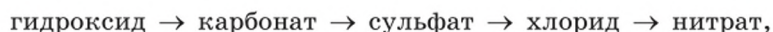
Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при сливании следующих растворов: 1) карбоната натрия и нитрата железа(III); 2) сульфита калия и сульфата алюминия; 3) сульфата аммония и силиката калия.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте молекулярные уравнения возможных реакций между указанными веществами и запишите соответствующие им ионные уравнения:

- 1) оксид цинка и азотная кислота;
- 2) оксид серы(VI) и вода;
- 3) азотная кислота и серная кислота (разб.);
- 4) соляная кислота и сульфид железа(II);
- 5) оксид кремния(IV) и вода;
- 6) оксид железа(III) и вода;
- 7) оксид фосфора(V) и гидроксид калия (изб.);
- 8) оксид азота(I) и вода;
- 9) оксид бария и азотная кислота;
- 10) соляная кислота и сульфат натрия;
- 11) фосфорная кислота и хлорид кальция;
- 12) хлорид железа(III) и нитрат серебра;
- 13) нитрат калия и хлорид натрия;
- 14) гидроксид натрия и сульфид железа(II);
- 15) гидроксид калия и сульфат алюминия.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления элементов, по схеме:



где все вещества растворимы в воде.

3. Приведите примеры пяти веществ, содержащих магний, из которых с помощью реакций, протекающих без изменения степеней окисления, можно получить в одну стадию сульфат магния. Напишите уравнения реакций.

4. Приведите примеры четырёх реакций, не заканчивающихся образованием осадка, которые могут протекать в водном растворе между следующими веществами: гидрокарбонатом натрия, хлоридом бария, нитратом аммония, соляной кислотой, гидроксидом натрия, сульфатом калия.

5. Приведите примеры четырёх реакций, заканчивающихся образованием осадка, которые могут протекать в водном растворе между следующими веществами: аммиаком, сульфидом натрия, хлоридом аммония, нитратом алюминия, сульфатом железа(II).

## ЗАДАЧИ

1. При обработке 29,8 г смеси карбоната натрия и карбоната аммония избытком разбавленной азотной кислоты выделилось 6,72 л (н. у.) газа. Какой объём газа (н. у.) выделится при обработке той же смеси такой же массы избытком раствора гидроксида калия при нагревании?

2. Сульфид алюминия полностью растворили в 200 г 22,4%-ного раствора гидроксида калия, при этом образовалось 26,4 г сульфида калия. Вычислите массовую долю щёлочи в образовавшемся растворе.



## ГРУППОВАЯ РАБОТА

**Определение состава солей по ионному составу раствора.** К раствору смеси двух солей добавили избыток гидроксида натрия, смесь нагрели и после прекращения выделения газа добавили избыток соляной кислоты. В растворе после прекращения выделения газа остались только катионы водорода  $H^+$ , катионы натрия  $Na^+$  и хлорид-ионы  $Cl^-$ . Какие соли могли находиться в исходном растворе?

(Класс делится на группы, и каждая группа приводит несколько возможных вариантов ответа и уравнения реакций в ионном виде.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

- В реакцию с гидроксидом цезия вступает
  - сернистая кислота
  - гидроксид магния
  - йодид натрия
  - карбонат цинка
- Реакция в водной среде **не протекает** между
  - гидроксидом цинка и азотной кислотой
  - сульфатом калия и нитратом натрия
  - углекислым газом и гидроксидом лития
  - оксидом магния и серной кислотой
- Сокращённое ионное уравнение



соответствует реакции

- $Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_3PO_4$
- $Ba(H_2PO_4)_2 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$
- $NaH_2PO_4 + HF = NaF + H_3PO_4$ ;
- $(NH_4)_2HPO_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_3PO_4$
- Установите соответствие между названием соли и её отношением к гидролизу.

**Название соли**

- А) иодид бария  
Б) силикат натрия  
В) бромид железа(II)  
Г) ацетат аммония

**Отношение к гидролизу**

- 1) гидролизуется только по катиону  
2) гидролизуется и по катиону, и по аниону  
3) гидролизуется только по аниону  
4) не гидролизуется

5. В водном растворе гидрофосфат калия вступает в реакцию

- |                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1) с гидроксидом калия   | 4) с фосфорной кислотой     |
| 2) с хлоридом кальция    | 5) с сульфатом натрия       |
| 3) с кремниевой кислотой | 6) с дигидрофосфатом натрия |

## ПРОЕКТ

Гидролиз кислых солей. Экспериментальное определение pH.

Вариант 1. Гидролиз гидросульфита и гидрокарбоната натрия (или калия).

Вариант 2. Гидролиз гидрофосфата и дигидрофосфата натрия (или калия).

*Рекомендации.* Определите фотоколориметрически и/или потенциометрически pH двух растворов кислых солей с одинаковой концентрацией (0,1—0,15 моль/л). Дайте теоретическое обоснование (с использованием констант равновесия) измеренным значениям.

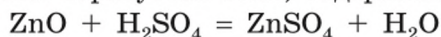
## § 10. Амфотерные оксиды и гидроксиды

### 10.1. Общие представления

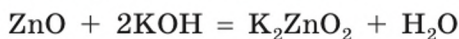
В общем случае под *амфотерностью* понимают возможность взаимодействия определённого вещества как с кислотами, так и с основаниями. В курсе органической химии вы познакомились с аминокислотами. Все аминокислоты — амфотерные вещества (амфолиты), поскольку реагируют с кислотами и основаниями. Другой пример амфотерных веществ — кислые соли, свойства которых были рассмотрены в предыдущем параграфе.

Амфотерные свойства характерны также для некоторых оксидов металлов и соответствующих им гидроксидов. Существует общая закономерность в изменении характера оксидов, образованных одним элементом-металлом: по мере увеличения его степени окисления свойства оксидов изменяются от основных к кислотным. Рассмотрим оксиды и гидроксиды хрома: оксид хрома(II)  $\text{CrO}$  — основной, ему соответствует основание — гидроксид хрома(II)  $\text{Cr(OH)}_2$ , оксид хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и его гидроксид хрома(III)  $\text{Cr(OH)}_3$  — амфотерные; оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  — кислотный, ему соответствует хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

Атомы металлов, которым соответствуют амфотерные оксиды и гидроксиды, образуют как катионы, так и анионы. Например, при взаимодействии оксида цинка с кислотой образуется соль, содержащая катион цинка:



При сплавлении оксида цинка со щёлочью образуется цинкат, в состав аниона которого входит атом цинка:



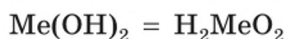
Наиболее выражены амфотерные свойства у оксидов и гидроксидов бериллия, цинка, алюминия и хрома(III), а также свинца и олова. В определённой степени проявляют амфотерные свойства соединения железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe(OH)}_3$ , соединения меди(II)  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$ .

### 10.2. Реакции амфотерных оксидов в расплаве

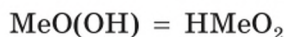
При проведении реакций в расплаве амфотерные оксиды металлов состава  $\text{MeO}$  превращаются в соли, содержащие анионы  $\text{MeO}_2^{2-}$ : цинкат



$\text{ZnO}_2^{2-}$ , бериллат  $\text{BeO}_2^{2-}$ , плюмбит  $\text{PbO}_2^{2-}$ , станнит  $\text{SnO}_2^{2-}$ . Указанные формы образуются от соответствующего основания, формула которого представлена как кислота:



Оксиды состава  $\text{Me}_2\text{O}_3$  образуют ионы  $\text{MeO}_2^-$ : алюминат  $\text{AlO}_2^-$ , хромит  $\text{CrO}_2^-$ . Эти анионы производятся от формулы метагидроксида, представленного в виде кислоты:



Формулы ионов и примеры солей приведены в таблице 10.1.

В расплаве амфотерные оксиды реагируют с основными оксидами, щелочами и карбонатами, например:

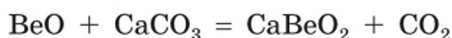
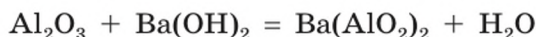
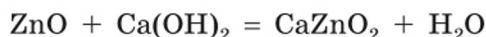
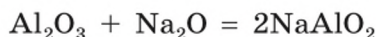
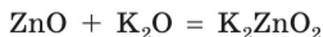


Таблица 10.1

Комплексообразование в расплавах

Формула катиона	Формула аниона	Примеры формул солей	
		$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnO}_2^{2-}$	$\text{Na}_2\text{ZnO}_2$	$\text{CaZnO}_2$
$\text{Be}^{2+}$	$\text{BeO}_2^{2-}$	$\text{Na}_2\text{BeO}_2$	$\text{CaBeO}_2$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlO}_2^-$	$\text{NaAlO}_2$	$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrO}_2^-$	$\text{NaCrO}_2$	$\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$

Теоретически в такие реакции должны вступать и амфотерные гидроксиды, однако, как было показано в § 7, они термически неустойчивы и при проведении реакции в расплаве перед образованием солей распадаются на оксид и воду, т. е. в реакцию фактически вступает оксид, а не гидроксид. В качестве упражнений такие схемы реакций, как, например,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CaO} \rightarrow$  и др., встречаются, что не сильно искажает смысл протекающих процессов.

Составьте уравнения реакций, протекающих при сплавлении следующих веществ: 1) оксида хрома(III) и гидроксида натрия; 2) оксида хрома(III) и оксида бария; 3) оксида алюминия и карбоната магния; 4) оксида алюминия и карбоната калия.

### 10.3. Реакции амфотерных оксидов и гидроксидов в растворе

Амфотерные оксиды и гидроксиды растворяются в концентрированных растворах щелочей, образуя комплексные анионы, например:



Комплексные анионы, содержащие гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , называют *гидрохсокомплексами* (подробнее материал о строении комплексных соединений изложен в § 13). Приведённые реакции характерны только для щелочей, образованных щелочными металлами. Концентрация гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в щелочах, образованных щелочноземельными металлами, недостаточна для образования гидрохсокомплексов.

В качестве упражнений иногда предлагают схемы реакций, как, например,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{ZnO} \rightarrow$ ;  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow$  и т. д., что представляет собой неточность, но не ошибку.

Формулы ионов и примеры солей, образующихся при действии щелочей на амфотерные оксиды и гидроксиды, приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2

Комплексообразование в растворах

Формула катиона	Формула и название аниона	Пример формул солей
$\text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ — тетрагидрохсоцинкат	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
$\text{Be}^{2+}$	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ — тетрагидрохсобериллат	$\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ — тетрагидрохсоалюминат	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
$\text{Cr}^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ — тетрагидрохсохромат(III)	$\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$

Амфотерные оксиды и гидроксиды — нерастворимые в воде вещества, а образующиеся комплексные соли — растворимые в воде вещества, устойчивые в растворах при избытке щёлочи.

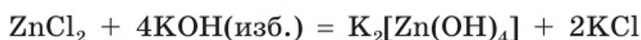
Составьте уравнения реакций с участием водных растворов щелочей: 1) между оксидом бериллия и гидроксидом калия; 2) между гидроксидом бериллия и гидроксидом натрия; 3) между оксидом алюминия и гидроксидом



калия; 4) между гидроксидом хрома(III) и гидроксидом натрия; 5) между метгидроксидом алюминия и гидроксидом цезия.

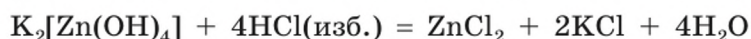
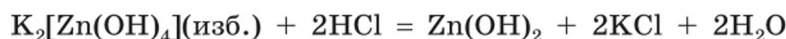
#### 10.4. Реакции солей металлов, образующих амфотерные оксиды

Соли металлов, образующих амфотерные оксиды и гидроксиды, реагируют со щелочами, при этом, в зависимости от молярного соотношения реагентов, образуются разные продукты. На примере хлорида цинка:

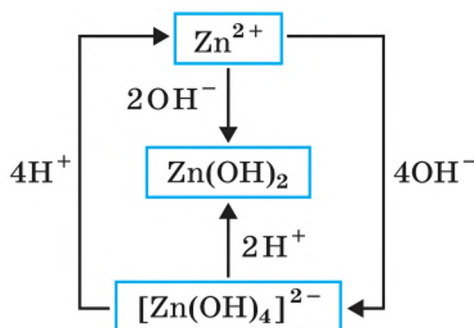


Составьте уравнения реакций, протекающих в водном растворе между следующими веществами: 1) нитратом хрома(III) и избытком гидроксида натрия; 2) гидроксидом калия и избытком сульфата алюминия.

Гидроксокомплексы разрушаются под действием сильных кислот, и в этом случае могут образоваться разные продукты. Например, при добавлении по каплям соляной кислоты к раствору тетрагидроксоцинката калия сначала образуется гидроксид цинка, т. е. выпадает осадок, затем осадок постепенно растворяется и образуется хлорид цинка:

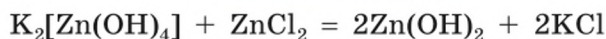
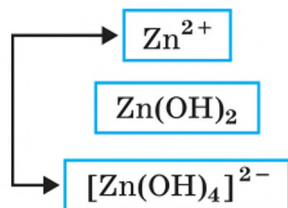


Взаимопревращения иона цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , гидроксида цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  и тетрагидроксоцинкат-иона  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$  можно представить в виде следующей схемы:



Составьте уравнения реакций, протекающих в водном растворе: 1) между азотной кислотой и тетрагидроксохроматом(III) калия с образованием осадка; 2) между тетрагидроксоалюминатом натрия и избытком серной кислоты.

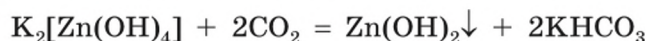
Промежуточная форма — гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  — может существовать в водной среде как с солями  $\text{Zn}^{2+}$ , так и с солями  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ . Однако соли, содержащие катион  $\text{Zn}^{2+}$ , реагируют с солями, содержащими анион  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ :



Аналогичные рассуждения справедливы и для других ионов, соответствующих амфотерным гидроксидам.

Составьте уравнения реакций, протекающих в водной среде: 1) между тетрагидроксоалюминатом калия и хлоридом алюминия; 2) между тетрагидроксохроматом(III) натрия и сульфатом хрома(III).

Гидроксокомплексы разрушаются также под действием слабых кислот (например, сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ ) и кислотных оксидов, соответствующих слабым кислотам (оксид углерода(IV)  $\text{CO}_2$ , оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$ ). Эти реакции заканчиваются образованием нерастворимого гидроксида и кислой соли, например:

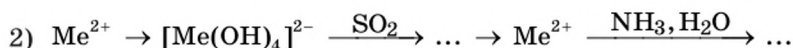
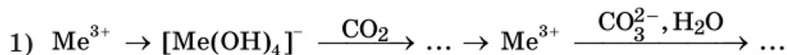


Составьте уравнения реакций, протекающих: 1) при пропускании оксида серы(IV) через раствор тетрагидроксохромата(III) натрия; 2) при пропускании сероводорода через раствор тетрагидроксоалюмината калия.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Приведите четыре реакции, заканчивающиеся образованием осадка, которые могут протекать в водном растворе между следующими веществами: гидроксидом калия, углекислым газом, тетрагидроксоалюминатом натрия, нитратом алюминия, карбонатом натрия.

2. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



## ЗАДАЧИ

1. Нагрели 51 г оксида алюминия и 0,8 моль гидроксида натрия. Вычислите массу образовавшейся соли.



2. Сплавлению подвергли 61,8 г гидроксида хрома(III) и 40 г карбоната кальция. Вычислите массу образовавшейся соли.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Постройте график изменения количества вещества нерастворимого гидроксида от количества вещества добавленной щёлочи на примере солей алюминия и цинка, используя офисное приложение Excel. Объясните, почему одно и то же количество вещества гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  может образоваться при действии разного количества вещества щёлочи. *(Подготовьтесь аргументировать свою точку зрения во время обсуждения в классе.)*

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

- Между собой реагируют вещества
  - 1)  $\text{FeO}$  и  $\text{CaO}$
  - 2)  $\text{ZnO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$
  - 3)  $\text{ZnO}$  и  $\text{CaO}$
  - 4)  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$
- Гидроксид хрома(III) реагирует с каждым из двух веществ
  - 1) нитратом магния и соляной кислотой
  - 2) водой и серной кислотой
  - 3) гидроксидом калия и азотной кислотой
  - 4) карбонатом натрия и уксусной кислотой
- Как бромоводород, так и оксид цинка могут реагировать с веществом
  - 1)  $\text{HCl}$
  - 2)  $\text{Na}_2\text{S}$
  - 3)  $\text{SO}_2$
  - 4)  $\text{NaOH}$
- Установите соответствие между формулами реагентов и общей формулой, которая соответствует образуемому веществу.

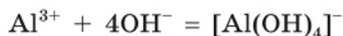
#### Формулы реагентов

- A)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$  (сплавнение)  
Б)  $\text{ZnO}$  и  $\text{NaOH}(\text{p-p})$   
B)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaOH}(\text{p-p})$   
Г)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  (сплавнение)

#### Формула образующегося вещества

- 1)  $\text{Na}_2\text{MeO}_2$   
2)  $\text{Na}_2\text{MeO}_4$   
3)  $\text{NaMeO}$   
4)  $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{OH})_4]$   
5)  $\text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]$   
6)  $\text{NaMeO}_2$

5. Сокращённое ионное уравнение



соответствует реакциям, протекающим в растворах между

- 1) хлоридом алюминия и гидроксидом натрия (изб.)
- 2) бромидом алюминия и гидроксидом лития (изб.)
- 3) сульфатом алюминия (изб.) и гидроксидом цезия
- 4) нитратом алюминия и гидроксидом рубидия (изб.)
- 5) иодидом алюминия и аммиаком (изб.)
- 6) фосфатом алюминия и гидроксидом калия

## § 11. Значение кислотно-основных реакций для организма человека

### 11.1. Водородный показатель pH

Концентрацию ионов водорода часто выражают с помощью величины **водородного показателя pH**, который приближённо можно определить как десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый со знаком «минус»:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

Аналогично величине pH можно определить величину pOH:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Поскольку для чистой воды соблюдается условие  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , pH и pOH в этом случае равны между собой. Так, при 25 °C pH и pOH чистой воды равны 7:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 10^{-7} = 7$$

Таким образом, при 25 °C справедливо

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Равновесие диссоциации воды, как и любой обратимой реакции, зависит от температуры. В противоположность реакции нейтрализации диссоциация воды — эндотермический процесс. Следовательно, при увеличении температуры концентрация  $c(\text{H}^+)$  и  $c(\text{OH}^-)$  увеличивается, а показатели pH и pOH уменьшаются. При температуре физиологического оптимума человека (37 °C) значение pH чистой воды равно 6,81. Очевидно, что раствор, имеющий при 25 °C pH 6,9, считается слабокислым, а раствор с таким же значением pH при 37 °C — слабощелочным.

### 11.2. Буферные системы

Назначение буферов в технике, в частности на транспорте, — сглаживать внешние воздействия, чаще всего механические, оказываемые на определённые устройства. В теории химии под *буферными системами* понимают вещества или смеси веществ, ослабляющих внешние воздействия на химическую систему: действия кислот или щелочей, окислителей или восстановителей.



Рассмотрим *кисотно-основные* буферные системы. Большинство реакций в организме протекает при строго определённых значениях pH. Система, поддерживающая постоянство pH, включает в себя не только физиологические механизмы (лёгочную и почечную компенсацию), но и физико-химические — буферное действие, ионный обмен, диффузию.

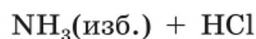
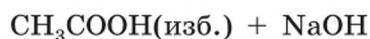
Поддержание на заданном уровне кислотно-основного равновесия обеспечивается на молекулярном уровне действием буферных систем.

Кислотно-основные буферные системы поддерживают постоянство pH при добавлении небольших количеств кислот и оснований, а также при разбавлении. Такие системы состоят из слабой кислоты и её соли (например, ацетатная буферная система, состоящая из уксусной кислоты и ацетата щелочного металла) или слабого основания и его соли (например, аммиачная буферная система, состоящая из аммиака и соли аммония с сильной кислотой). Важно отметить, что концентрации этих кислот на несколько порядков превышают концентрации катионов водорода  $H^+$  и гидроксид-ионов  $OH^-$ , устанавливающихся в воде в их отсутствие.

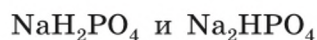
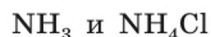
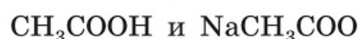
Раствор, содержащий одну или несколько буферных систем, называют **буферным раствором**.

Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

1) частичной нейтрализацией слабого электролита сильным:

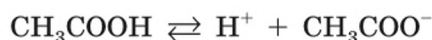


2) смешиванием растворов слабых электролитов с их солями (или смешиванием растворов двух солей):



Причина возникновения в растворах нового качества — буферного действия — заключается в совмещении нескольких кислотно-основных равновесий. Рассмотрим это на примере раствора, содержащего ацетатную буферную систему.

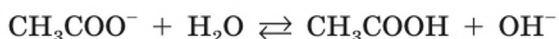
В водном растворе уксусная кислота обратимо диссоциирует на ионы:



В соответствии с принципом Ле Шателье добавление в раствор уксусной кислоты сильной кислоты или соли, содержащей ацетат-ионы,

смещает равновесие влево (эффект добавления одного из продуктов рассматриваемой реакции), а добавление щёлочи (гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ ) — вправо, так как вследствие реакции нейтрализации уменьшается концентрация катионов водорода  $\text{H}^+$ .

В водном растворе ацетата натрия устанавливается равновесие вследствие обратимо протекающего гидролиза:



Добавление в раствор ацетата натрия щёлочи или уксусной кислоты смещает равновесие влево, а сильной кислоты — вправо вследствие реакции нейтрализации.

При совмещении двух изолированных равновесий (кислотная ионизация молекулярной кислоты и гидролиз по аниону) оказывается, что процессы, которые в них будут протекать при воздействии одних и тех же внешних факторов — добавлении ионов кислоты и щёлочи, — разнонаправленны. Кроме того, концентрация одного из продуктов каждой из совмещаемых реакций влияет на положение равновесия другой реакции. Иными словами, кислотная буферная система представляет собой совмещённое равновесие ионизации и гидролиза.

Величина pH буферного раствора зависит от природы веществ, образующих буферную систему, соотношения концентраций компонентов и температуры.

Количественно буферное действие характеризуется *буферной ёмкостью*. Буферная ёмкость — количество вещества сильной одноосновной кислоты или щёлочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить значение его pH на единицу.

Буферная ёмкость будет тем больше, чем больше суммарная концентрация компонентов буферного раствора при постоянном соотношении их концентраций. При одинаковой суммарной концентрации буферная ёмкость больше у того раствора, у которого соотношение концентраций приближается к 1; максимальная буферная ёмкость будет при соотношении

$$c(\text{основание})/c(\text{кислота}) = 1$$

Различают также буферную ёмкость по кислоте (способность нейтрализовать действие кислот) и по основанию (способность нейтрализовать действие оснований).

### 11.3. Значения pH биологических сред\*<sup>1</sup>

Многие биологические среды поддерживают постоянные значения pH и способны восстанавливать нормальные значения pH при воздей-

<sup>1</sup> Здесь и далее звёздочкой отмечены разделы, содержащие дополнительный материал.



ствии кислот и оснований. В процессе метаболизма в организме постоянно образуются кислоты, однако значение рН тканей поддерживается примерно постоянным.

В таблице 11.1 приведены значения рН наиболее важных жидкостей организма человека.

Реакция нейтрализации играет большую роль в жизнедеятельности. Постепенная нейтрализация очень кислого желудочного содержимого с помощью желчи и секретов кишечника позволяет обеспечить в максимальной степени переваривание пищи, поскольку ферменты, необходимые для этого, имеют значительно различающиеся оптимальные величины рН: пепсин — 2,0; гастриксин — 3,0—3,5; трипсин — 7,8; панкреатическая липаза — 9,0.

*Таблица 11.1*

Значения рН жидкостей организма человека в норме

Жидкость	рН
Плазма крови (артериальная кровь)	7,37—7,45
Плазма крови (венозная кровь)	7,34—7,43
Эритроциты	7,25
Спинномозговая жидкость	7,35—7,80
Слёзная жидкость	7,6—7,8
Слюна	6,35—6,85
Желудочный сок (чистый)	~ 0,9
Панкреатический сок	7,8—8,4
Желчь (желчный пузырь)	6,0—7,0
Желчь (желчные протоки)	7,3—8,0
Кишечный сок (двенадцатиперстная кишка)	7,2—8,0
Кишечный сок (тонкая кишка)	7,2—7,5
Кишечный сок (толстая кишка)	8,5—9,0
Молоко	7,4
Внутриклеточная жидкость кожи	6,2—7,5
Сперма	7,0—7,5

Реакция нейтрализации обеспечивает оплодотворение яйцеклетки сперматозоидом. Движению сперматозоидов способствует слабощелочная среда, в кислой среде они теряют подвижность. У влагалищных секретов среда в норме кислая. Для её нейтрализации первая капля спермы, в которой содержится специальный секрет, вырабатываемый придаточными половыми железами, имеет сильнощелочную реакцию среды. Под действием семенной жидкости кислая среда влагалища становится слабощелочной, что обеспечивает оптимальные условия для продвижения сперматозоидов.

Водородный показатель межклеточной жидкости большинства органов составляет в норме 7,4 (7,36—7,44), рН межклеточной жидкости мышечной ткани равен 6,8. В целом рН внутриклеточной жидкости варьирует в диапазоне от 4,5 (клетки предстательной железы) до 8,5 (остеобласты).

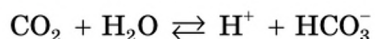
Даже в одном органе клетки, различающиеся в морфологическом отношении, имеют разные значения рН внутриклеточного содержимого. Так, в печени значение рН для звёздчатых ретикулоэндотелиоцитов (клетки Купфера) 6,4—6,5; для клеток, расположенных в центре долек, — 6,7—6,9, по периферии долек — 7,1—7,4. Определённое значение рН поддерживается и в отдельных структурах внутри клеток. Например, содержимое лизосом всех клеток имеет рН = 5,0. Такая дифференцировка биологических сред по значениям рН необходима для оптимального функционирования в них тех или иных систем.

Следует отметить, что значения рН среды, оптимальные для развития патогенных для человека бактерий, очень близки к значениям рН плазмы крови и межклеточной жидкости: для стрептококков и менингококков — 7,4—7,6; для стафилококков — 7,4; для пневмококков — 7,6—7,8; для гонококков — 7,0—7,4.

#### 11.4. Буферные системы организма\*

Главными буферными системами организма служат гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая системы.

Гидрокарбонатная система образована оксидом углерода(IV) (кислота) и гидрокарбонат-ионом. Условно всё количество углекислого газа  $\text{CO}_2$ , как физически растворённого, так и гидратированного (угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), принято рассматривать как угольную кислоту. Протекающая в организме обратимая реакция ускоряется цинксодержащим ферментом карбоангидразой:

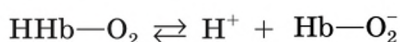


Буферная ёмкость гидрокарбонатной буферной системы по кислоте значительно больше буферной ёмкости по основанию. Главное назначе-



ние гидрокарбонатной системы заключается в нейтрализации кислот. Гидрокарбонатный буфер представляет собой основную буферную систему плазмы крови. Он служит системой быстрого реагирования, так как продукт его взаимодействия с кислотами — углекислый газ — быстро выводится через лёгкие. Помимо плазмы, гидрокарбонатная система содержится в эритроцитах, интерстициальной жидкости, почечной ткани.

Гемоглобиновая система представлена двумя слабыми кислотами — гемоглобином и оксигемоглобином (обозначим их соответственно как  $\text{HHb}$  и  $\text{HHb—O}_2$ ) и их ионными формами, соответствующими солям, — гемоглобинат- и оксигемоглобинат-ионами:



Гемоглобиновый буфер — главная буферная система эритроцитов, на долю которой приходится около 35 % всей буферной ёмкости крови. Оксигемоглобин несколько более сильная кислота, чем гемоглобин. При  $\text{pH} = 7,25$  (внутри эритроцитов) оксигемоглобин ионизирован на 65 %, а гемоглобин — на 10 %. Как видно, присоединение кислорода к гемоглобину уменьшает значение  $\text{pH}$  крови, так как при этом образуется более сильная кислота. По мере отдачи кислорода оксигемоглобином в тканях значение  $\text{pH}$  крови вновь увеличивается. Процессы переноса кислорода гемоглобином и буферирования тесно связаны между собой.

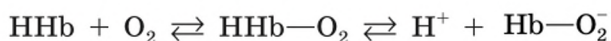
Фосфатная система функционирует в основном в плазме. Она представлена дигидрофосфат-ионом (кислота) и гидрофосфат-ионом (основание). Концентрация гидрофосфат-ионов выше, чем дигидрофосфат-ионов. Следовательно, и эта система имеет буферную ёмкость по кислоте больше, чем по основанию. В отличие от гидрокарбонатной фосфатная система более консервативна, так как избыточные продукты нейтрализации выводятся через почки.

Помимо уже перечисленных буферных систем, в организме функционируют белковая, аминокислотная и аммиачная (в почках) системы.

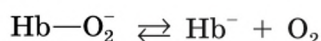
## 11.5. Взаимосвязь буферных систем организма человека\*

Рассмотрим взаимодействие буферных систем в организме по стадиям.

*Стадия 1.* В процессе газообмена в лёгких кислород поступает в эритроциты, где протекает следующая реакция:



*Стадия 2.* По мере перемещения крови в периферические отделы кровеносной системы происходит отдача кислорода ионизированной формой оксигемоглобина:

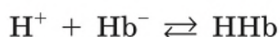


Кровь из артериальной становится венозной. Отдаваемый в тканях кислород расходуется на окисление различных субстратов, в результате чего образуется углекислый газ, большая часть которого диффундирует в эритроциты.

*Стадия 3.* В эритроцитах в присутствии карбоангидразы со значительной скоростью протекает следующая реакция:



*Стадия 4.* Образующийся избыток протонов (стадия 3) связывается с гемоглобинат-ионами, образовавшимися на стадии 2, в слабую кислоту:



Связывание протонов смещает равновесие реакции стадии 3 вправо, вследствие чего концентрация гидрокарбонат-ионов возрастает и они диффундируют через мембрану в плазму. Для соблюдения электронейтральности в противоположном направлении (внутри эритроцитов) диффундируют хлорид-ионы. В результате встречной диффузии ионов, отличающихся кислотно-основными свойствами (хлорид-ион протолитически неактивен; гидрокарбонат в условиях организма представляет собой основание), возникает так называемый гидрокарбонатно-хлоридный сдвиг. Этим объясняется более кислая реакция среды в эритроцитах (рН 7,25) по сравнению с плазмой (рН 7,4).

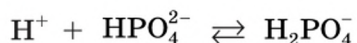
*Стадия 5.* Поступающие в плазму гидрокарбонат-ионы нейтрализуют накапливающийся там избыток протонов, возникающий в результате метаболических процессов:



*Стадия 6.* Образовавшийся углекислый газ взаимодействует с компонентами белковой буферной системы:

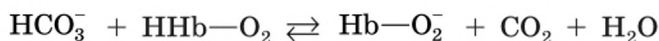


*Стадия 7.* Избыток протонов нейтрализуется фосфатным буфером:



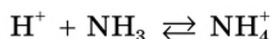


*Стадия 8.* После того как кровь вновь попадает в лёгкие, в ней увеличивается концентрация оксигемоглобина (стадия 1), который реагирует с гидрокарбонат-ионами, не диффундировавшими в плазму:



Образующийся углекислый газ выводится через лёгкие. В результате уменьшения концентрации гидрокарбонат-ионов в этой части кровеносного русла наблюдаются их диффузия в эритроциты и диффузия хлорид-ионов в обратном направлении. Углекислый газ может переноситься также в форме карбогемоглобина.

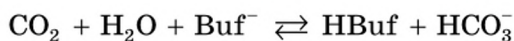
*Стадия 9.* В почках также накапливается избыток протонов в результате реакции стадии 3, который нейтрализуется гидрофосфат-ионами (аналогично стадии 8) и аммиаком (аммиачный буфер):



Таким образом, гемоглобиновая система участвует в двух следующих процессах: связывании протонов, накапливающихся в результате метаболических процессов (кислотная функция), и протонировании гидрокарбонат-иона с последующим выделением углекислого газа (основная функция). Протонирование гидрокарбонат-иона осуществляется более сильной кислотой — оксигемоглобином. Угольная кислота и оксигемоглобин — сопоставимые по силе кислоты. Смещение равновесия реакции (стадия 8) вправо происходит за счёт постоянного удаления углекислого газа в процессе газообмена в лёгких. Связывание протонов осуществляется более сильным основанием — гемоглобинат-ионом.

Гемоглобиновую буферную систему можно рассматривать как одно из важнейших звеньев в транспорте углекислого газа из тканей в лёгкие в форме гидрокарбонат-иона.

Анионы всех буферных систем, кроме гидрокарбонатной, называют *буферными основаниями*. Их роль в связывании метаболического углекислого газа  $\text{CO}_2$  можно выразить суммарным уравнением



Количество протонов, которое может быть связано, зависит от концентрации буферных оснований. Поскольку постоянство pH обеспечивается изменением концентраций компонентов буферной системы, поддержание кислотно-основного состояния организма зависит от его способности восстанавливать предел сопротивляемости (буферной ёмкости).

Все механизмы, поддерживающие кислотно-основной гомеостаз, тесно связаны. Изменение концентрации одного из видов ионов, про-

исходящее при включении буфера, влечёт за собой изменение концентраций ионов, не участвующих в протолитических реакциях, для сохранения электронейтральности плазмы крови:

$$c\left(\frac{1}{z} \text{ катионов}\right) = c\left(\frac{1}{z} \text{ анионов}\right) = 0,153 \text{ ммоль/л},$$

где  $z$  — значение заряда катиона и аниона.

## 11.6. Нарушения кислотно-основного состояния организма\*

Уменьшение значения рН крови относительно нормы называют *ацидезией*, увеличение рН — *алкалиемией*. Некомпенсированные нарушения кислотно-основного состояния организма, в том числе и снижение буферной ёмкости крови, называют ацидозом и алкалозом (соответственно увеличение кислотности и основности сред организма). При серьёзном дисбалансе механизмов, поддерживающих постоянство рН, и существенном изменении величины рН может наступить смерть. Изменение величины рН крови на 0,6 единицы в любую сторону приводит к гибели организма.

Нарушение кислотно-основного состояния возникает в результате нарушения транспорта углекислого газа в организме или при изменении его концентрации во вдыхаемом воздухе. При гиповентиляции лёгких (заболевания органов дыхания, угнетение дыхательного центра некоторыми лекарственными препаратами, например барбитуратами) в крови накапливается избыток, по сравнению с нормой, угольной кислоты, это и приводит к уменьшению величины рН.

При газовом алкалозе концентрация угольной кислоты в крови снижается за счёт гипервентиляции лёгких (возбуждение дыхательного центра вследствие поражения мозга, вдыхание разреженного воздуха при подъёме на высоту).

Негазовый ацидоз или алкалоз может быть экзогенным, т. е. под действием внешних факторов, и эндогенным, обусловленным изменениями внутри организма.

Экзогенный ацидоз возникает при употреблении излишне кислой пищи (избыточное содержание кислот: лимонной, уксусной и др.), отравлении кислотами или веществами, метаболизирующими с образованием кислот (метанолом, этиленгликолем, салицилатами), а также при несбалансированном парентеральном питании. Причиной экзогенного ацидоза могут стать ингибиторы карбоангидразы, применяемые в качестве лекарственных средств, или дефицит цинка, необходимого для нормального функционирования карбоангидразы. Ацидоз вызывают также некоторые диуретики.



Экзогенный алкалоз возникает при поступлении веществ щелочного характера с пищей (например, соды), отравлении щелочами, неправильном лечении ацидоза. Избыточное выведение ионов калия также приводит к экзогенному алкалозу, так как ионы калия  $K^+$  вызывают переход части катионов водорода  $H^+$  из плазмы в клетку. Потеря ионов калия  $K^+$  становится возможной при лечении диуретиками, не сохраняющими ионов калия (например, гипотиазид), или препаратами с активностью минералокортикоидов (дезоксикортикостерон ацетат). Алкалоз может вызвать ацетат калия, применяющийся как диуретик, поскольку его водный раствор имеет щелочную реакцию среды вследствие гидролиза по аниону.

Эндогенный ацидоз или алкалоз возникает при изменении концентрации продуктов обмена кислотного или основного характера вследствие увеличения их синтеза, изменения скорости выведения или потери. При сахарном диабете синтезируются кетоновые тела, накопление которых вызывает диабетический кетоацидоз. Кетоновые тела накапливаются также при хроническом алкоголизме (алкогольный кетоацидоз). Общей причиной лактатного ацидоза служит тканевая гипоксия, в результате чего молочная кислота не успевает окисляться до конечных продуктов окисления (углекислого газа и воды). Тканевая гипоксия, в свою очередь, может возникнуть у нетренированного организма при тяжёлой физической нагрузке или как следствие поступления в организм достаточно больших количеств сорбита, фруктозы, этанола, а также при лечении некоторыми лекарственными препаратами. Причиной метаболического ацидоза может быть задержка фосфатов, сульфатов, анионов органических кислот в результате снижения величины клубочковой фильтрации в почках, так как перечисленные ионы вытесняют гидрокарбонат из плазмы.

Эндогенный алкалоз возникает также при повышенной секреции минералокортикоидов.

Потеря кислого желудочного содержимого при неукротимой рвоте или понос, сопровождающийся потерей гидрокарбонат-ионов, способствует развитию алкалоза. В случае возврата щелочного кишечного содержимого в желудок с последующей нейтрализацией гидрокарбонатов соляной кислотой развивается ацидоз.

При нарушении кислотно-основного состояния в организме быстро включается буферная компенсация (через 10—15 мин). Лёгочная компенсация развивается в норме в течение 10—18 ч и заключается в стабилизации отношения компонентов гидрокарбонатной буферной системы путём изменения объёма лёгочной вентиляции. Почечная компенсация связана с включением ряда дополнительных ферментативных процессов, поэтому она развивается в течение 2—3 сут. Длительности

включения почечной и лёгочной компенсации соответствует и длительность обратных процессов. Это учитывается при коррекции нарушений кислотно-основного состояния организма.

### 11.7. Коррекция кислотно-основного состояния организма\*

В качестве экстренной меры при ацидозе применяется внутривенное вливание растворов гидрокарбоната натрия (по 100—200 мл 4,5%-ного раствора, в острых случаях — до 100 мл 8,4%-ного раствора). Однако при введении гидрокарбоната натрия в результате нейтрализации кислоты выделяется углекислый газ  $\text{CO}_2$ , что снижает эффективность средства. Этого недостатка лишён трисамин, связывающий избыточные протоны:



Трисамин выпускается в виде 3,66%-ного водного раствора с  $\text{pH} = 10,5$ . Трисамин эффективен только при внутривенном введении. В качестве средства, корригирующего ацидоз, используют также лактат натрия в виде 11%-ного раствора для внутривенного введения.

Для устранения явлений алкалоза в некоторых случаях вводят 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты ( $\text{pH} = 6,0-7,0$  из-за добавки гидрокарбоната натрия).

Возможно изменение значений  $\text{pH}$  и в других средах организма. Наиболее изучено патологическое состояние, связанное с изменением значения  $\text{pH}$  в различных отделах пищеварительного тракта, особенно в желудке. При некоторых заболеваниях развивается гиперсекреция желудочного сока, сопровождающаяся увеличением концентрации хлороводорода в желудочном содержимом (язвенная болезнь двенадцатиперстной кишки, антральный гастрит и др.). Увеличение секреции соляной кислоты наблюдается также при охлаждении, приёме слишком горячей пищи, алкогольных напитков и как побочное действие ряда лекарственных препаратов. В некоторых случаях отмечаются гипосекреция желудочного сока и снижение концентрации соляной кислоты (например, при раке желудка). Уменьшение кислотности желудочного содержимого возможно при повышенном слюноотделении вследствие частичной нейтрализации желудочного сока избытком слабощелочной слюны.

В гастроэнтерологии применяют средства как стимулирующие (или замещающие) секреторную функцию желудка, так и тормозящие её. При пониженной кислотности желудочного сока назначают разбавленную соляную кислоту. При повышенной кислотности — различные антацидные (нейтрализующие соляную кислоту) препараты: основ-



ный карбонат магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , оксид магния, карбонат кальция, кальмагин (гранулы, содержащие основной карбонат магния, карбонат кальция и гидрокарбонат натрия). В основе фармакологического действия всех перечисленных средств лежит реакция нейтрализации.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, лежащих в основе действия антацидных препаратов (основной карбонат магния, кальмагин и др.).

2. Предложите несколько способов приготовления раствора, содержащего фосфатную буферную систему.

### ЗАДАЧИ

1. Для приготовления буферного раствора взяли 9,9 г сульфата аммония и 89,5 мл 12%-ного раствора аммиака (плотность 0,95 г/мл), к полученному раствору добавили дистиллированную воду до объёма 1 л. Вычислите молярное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$  в приготовленном растворе. Вычислите, как изменится соотношение  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$  после добавления 48,3 мл 7,3%-ной соляной кислоты (плотность 1,035 г/мл).

2. Для приготовления буферного раствора взяли 16,32 г тригидрата ацетата натрия и 10,38 мл 81%-ного раствора уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл). Вычислите объёмы 40%-ного раствора уксусной кислоты (плотность 1,035 г/мл) и 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,43 г/мл), которые необходимо смешать для получения буферного раствора с такими же количествами веществ уксусной кислоты и ацетата натрия.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Оцените значение pH следующих растворов:

- 1) соляной кислоты с концентрацией хлороводорода  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л;
- 2) гидроксида калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

*(Подготовьтесь аргументировать полученные результаты во время обсуждения в классе.)*

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Буферный раствор можно приготовить смешиванием

- 1) хлорида натрия и соляной кислоты
- 2) сульфата натрия и гидроксида натрия
- 3) ацетата натрия и уксусной кислоты
- 4) соляной кислоты и гидроксида натрия

2. Верны ли следующие суждения об аммиачной буферной системе?

А. При добавлении сильной кислоты к аммиачной буферной системе концентрация аммиака увеличивается.

Б. При добавлении щёлочи к аммиачной буферной системе pH увеличивается.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

3. К буферным системам организма **не относят**

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1) фосфатную систему      | 3) ацетатную систему        |
| 2) гемоглобиновую систему | 4) гидрокарбонатную систему |

4. Установите соответствие между жидкостью организма и её реакцией среды.

**Жидкость организма**

- А) содержимое лизосом
- Б) межклеточная жидкость мышечной ткани
- В) желудочный сок
- Г) желчь в желчных протоках

**Реакция среды**

- 1) сильноокислая
- 2) слабоокислая
- 3) нейтральная
- 4) слабощелочная

5. К компонентам буферных систем организма относятся

- 1) оксигемоглобин и гемоглобин
- 2) оксигемоглобин и оксигемоглобинат-ион
- 3) гемоглобин и гемоглобинат-ион
- 4) фосфат-ион и гидрофосфат-ион
- 5) гидрофосфат-ион и дигидрофосфат-ион
- 6) гидрокарбонат-ион и карбонат-ион

## ПРОЕКТ

Буферные системы. Определение буферной ёмкости.

*Рекомендации.* Приготовьте 50—100 мл буферного раствора, поддерживающего рН около 4,7, с суммарной концентрацией компонентов 0,2—0,25 моль/л.

## § 12. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз

### 12.1. Степень окисления

Характерный признак окислительно-восстановительных реакций — изменение степеней окисления элементов. Степень окисления служит характеристикой состояния атома в веществе.

**Степень окисления** численно равна заряду на атоме в сложном веществе при условии смещения всех общих электронных пар к атомам более электроотрицательных элементов, т. е. степень окисления рассчитывается из предположения, что все ковалентные связи стали ионными.

Степень окисления — величина формальная, не отражающая реальных соотношений зарядов атомов в молекуле, так как она определяется на основе условного предположения. Однако это понятие применяется для классификации соединений и вычисления коэффициентов в уравнениях.



Рассмотрим правила определения степеней окисления атомов в различных веществах.

Степень окисления атомов в простых веществах равна 0.

В составе сложных веществ натрий, калий и другие щелочные металлы имеют постоянную степень окисления +1, металлы IIА-группы (от бериллия до радия) — +2, такую же степень окисления имеет цинк. Алюминий в соединениях всегда имеет степень окисления +3. Фтор как наиболее электроотрицательный элемент в соединениях имеет степень окисления только -1.

Многие элементы имеют переменные степени окисления в сложных веществах. Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления -2. Только в соединениях с фтором степень окисления кислорода может быть положительной. Степень окисления кислорода -1 характерна для пероксидов. Пероксиды содержат связь —О—О—, например пероксид водорода  $H_2O_2$ , пероксид натрия  $Na_2O_2$ , пероксид бария  $BaO_2$ .

Водород в соединениях с металлами имеет степень окисления -1 (гидрид натрия  $NaH$ , гидрид кальция  $CaH_2$  и др.). В соединениях с неметаллами степень окисления водорода равна +1.

Таким образом, в большинстве соединений — оксидах, кислотах, основаниях, солях — степень окисления кислорода равна -2, а водорода — +1.

У неметаллов (кроме фтора и кислорода) максимальная степень окисления равна номеру группы: +4 — у углерода и кремния, +5 — у азота, фосфора, а также остальных элементов VA-группы, +6 — у серы, селена и теллура, +7 — у хлора, брома и йода.

Минимальная степень окисления всех неметаллов в соединениях равна разности: номер группы минус 8: -4 — у углерода и кремния, -3 — у элементов VA-группы, -2 — у кислорода, серы, селена и теллура, -1 — у галогенов.

Железо в большинстве соединений имеет степень окисления +2 и +3, медь — +1 и +2, хром — +2, +3 и +6, марганец — +2, +4, +6 и +7. Степень окисления серебра в соединениях преимущественно равна +1.

Молекулы и формульные единицы веществ ионного строения электронейтральны.

В бинарных соединениях ионного строения степень окисления атома равна по знаку и величине заряду иона. Например, в бромиде бария  $BaBr_2$  степень окисления бария равна +2, а брома — -1.

В бинарных соединениях молекулярного строения степень окисления более электроотрицательного атома отрицательная, а менее электроотрицательного атома положительная. Например, в аммиаке  $NH_3$  степень окисления азота равна -3, а во фториде азота  $NF_3$  — +3.

В более сложных случаях степень окисления рассчитывается на основании электронейтральности формульных единиц и известных степеней окисления.

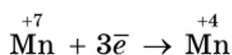
Вычислите степень окисления железа в соединениях  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

## 12.2. Наиболее важные окислители и восстановители

В ходе окислительно-восстановительных реакций обязательно должно происходить как повышение степени окисления какого-либо атома (процесс окисления), так и понижение степени окисления какого-либо атома (процесс восстановления).

**Окислитель** — атом, понижающий свою степень окисления, т. е. принимающий электроны.

Условно считают, что этот атом принимает определённое число электронов (это представление так же формально, как и само понятие «степень окисления»). Например, атом марганца изменяет степень окисления от +7 до +4:

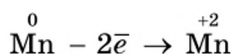


Окислителем называют часто также и группу атомов, в состав которой входит атом-окислитель, например ион  $\text{MnO}_4^-$ , и всё вещество, например перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ .

Наиболее часто встречающиеся окислители содержат элемент в высшей степени окисления (катион водорода  $\text{H}^+$ , т. е. практически все кислоты, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , оксид серы(VI)  $\text{SO}_3$ , нитраты) или в достаточно высокой степени окисления (хлорат калия  $\text{KClO}_3$ , соединения железа(III) и меди(II), оксид марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ , оксид серебра(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$ ), а также простые вещества, образованные атомами электроотрицательных элементов (кислород, галогены).

**Восстановитель** — атом, повышающий степень окисления, т. е. отдающий электроны.

Например, атом марганца изменяет степень окисления от 0 до +2:





Наиболее часто встречающиеся восстановители содержат элемент в низшей степени окисления (гидрид-ион  $H^-$ , галогенид-ионы, сульфид-ион, практически все металлы в свободном состоянии).

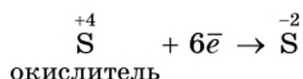
В ходе окислительно-восстановительных реакций окислитель восстанавливается и окисляет восстановитель. Восстановитель же соответственно окисляется и восстанавливает окислитель.

Многие вещества обладают окислительно-восстановительной двойственностью, т. е. способностью выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Это может быть обусловлено двумя причинами:

1) вещество содержит атом элемента в промежуточной степени окисления;

2) в окислительно-восстановительных процессах могут принимать участие как электроположительная составляющая (реальный или условный катион), так и электроотрицательная (реальный или условный анион).

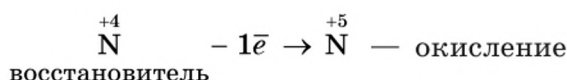
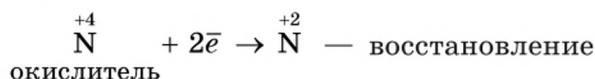
Например, оксид серы(IV)  $SO_2$  и оксид азота(IV)  $NO_2$  содержат элементы в промежуточных степенях окисления (в обоих случаях +4). Для серы, имеющей степень окисления +4, возможны процессы восстановления:



и окисления:

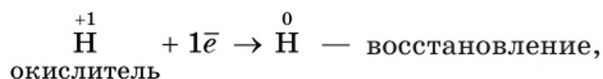


Для азота, имеющего степень окисления +4, возможны процессы:

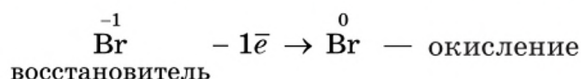


Однако часто какая-либо одна из функций преобладает. Так, например, оксид серы(IV)  $SO_2$  — преимущественно восстановитель, тогда как оксид азота(IV)  $NO_2$  — окислитель.

В молекуле бромоводорода  $HBr$  атом водорода в степени окисления +1 проявляет окислительные свойства:



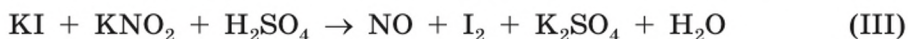
а атом брома в степени окисления -1 — восстановительные:



### 12.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

Среди окислительно-восстановительных реакций различают межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, реакции диспропорционирования, внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

В *межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях* атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных веществ. Примеры схем межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций:



Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  — типичный окислитель, поскольку содержит элемент в высшей степени окисления ( $\text{Mn}^{+7}$ ). В реакциях I и II он окисляет другие вещества, восстанавливаясь до сульфата марганца  $\text{MnSO}_4$  ( $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ). Иодид калия  $\text{KI}$  — типичный восстановитель, так как содержит элемент в низшей степени окисления ( $\text{I}^{-1}$ ). В реакциях I и III он восстанавливает другие вещества, а сам окисляется до  $\text{I}_2$  ( $\text{I}^{-1} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{I}^0$ ).

Реакции II и III иллюстрируют окислительно-восстановительную двойственность нитрита калия, обусловленную наличием атома азота в промежуточной степени окисления ( $\text{N}^{+3}$ ). В реакции II в паре с типичным окислителем (перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ ) нитрит калия играет роль восстановителя, окисляясь до нитрата калия  $\text{KNO}_3$  ( $\text{N}^{+3} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+5}$ ). Если партнёр по взаимодействию — типичный восстановитель (иодид калия  $\text{KI}$ ), как в реакции III, то нитрит калия — окислитель. В этом случае он восстанавливается до оксида азота(II)  $\text{NO}$  ( $\text{N}^{+3} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$ ).

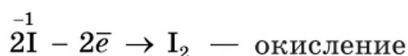
Подбор коэффициентов для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций чаще всего проводится методом электронного баланса: составляют комбинацию из уравнений (полуреакций), соответствующих процессам восстановления и окисления, после чего



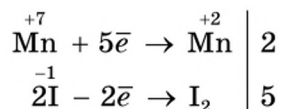
при необходимости уравнения умножают на целые числа, с тем чтобы число отданных восстановителем электронов стало равно числу электронов, принятых окислителем. В большинстве случаев эти числа становятся коэффициентами при окислителе и восстановителе.

Рассмотрим подбор коэффициентов для разобранных выше схем реакций I—III.

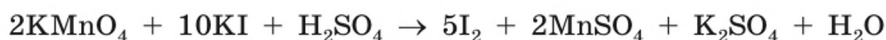
Составим комбинацию уравнений для окисления иодида калия перманганатом калия (схема I):



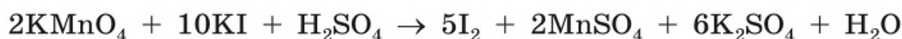
Чтобы число отданных и принятых электронов совпало, первую полуреакцию нужно умножить на 2, а вторую — на 5:



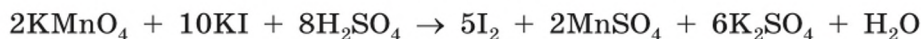
При составлении уравнения сначала расставляют коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами их превращений:



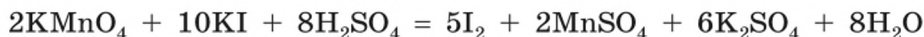
Следующий этап — определение коэффициентов перед продуктами обмена. Поскольку общее число ионов калия в левой части уравнения известно ( $2 + 10 = 12$ ), можно записать коэффициент перед формулой сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :



Теперь известно общее число сульфат-ионов в правой части уравнения ( $2 + 6 = 8$ ), следовательно, становится известным коэффициент перед формулой серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

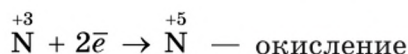


Последним записывают коэффициент перед водой, который определяется числом ионов  $\text{H}^+$  в левой части уравнения:

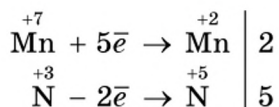


В заключение необходимо сделать проверку по тем атомам, которые не были включены в рассмотренный алгоритм, т. е. по атомам кислорода. Суммарное число атомов кислорода и в левой, и в правой частях уравнения одинаково (40).

Составим комбинацию полуреакций для окисления нитрита калия перманганатом калия (схема II):



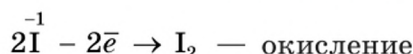
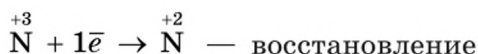
Чтобы число отданных и принятых электронов совпало, первое уравнение нужно умножить на 2, а второе — на 5:



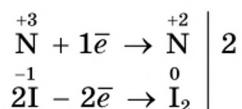
Уравнение реакции:



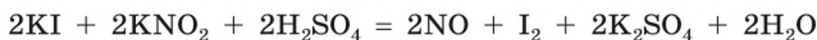
Комбинация полуреакций для окисления иодида калия нитритом калия (схема III):



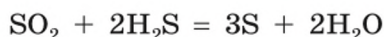
Очевидно, что первую полуреакцию нужно умножить на 2:



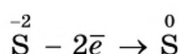
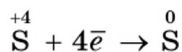
Уравнение реакции:



Существуют и такие межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем служат атомы одного и того же элемента, но в разных степенях окисления, например:



Окислитель в этой реакции — сера в степени окисления +4, а восстановитель — сера в степени окисления -2:





В противоположность им в *реакциях диспропорционирования* и окислителем, и восстановителем служат атомы одного и того же элемента в одной степени окисления, находящиеся в составе одной молекулы. Очевидно, что это должна быть промежуточная степень окисления, например:



Во *внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях* атом-окислитель и атом-восстановитель (в разных степенях окисления) находятся в составе одного вещества. К таким реакциям относится термическое разложение нитратов, например:



В первой из приведённых реакций окислитель — атом азота N(+5), а восстановитель — атом азота N(-3), т. е. атомы одного элемента. Во второй реакции окислители — Ag(+1) и N(+5), а восстановитель — O(-2), т. е. атомы разных элементов.

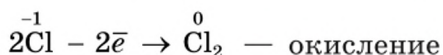
Составьте уравнения для приведённых схем реакций:

- 1)  $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$
- 3)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$
- 4)  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \dots$
- 5)  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- 6)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$
- 7)  $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$

Укажите тип реакции (межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирования), а также окислитель и восстановитель.

## 12.4. Суммарный коэффициент перед окислителем или восстановителем с учётом солеобразования

Рассмотрим взаимодействие оксида марганца(IV) с концентрированной соляной кислотой, протекающее по схеме

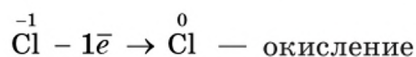
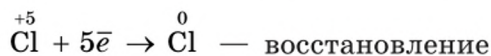
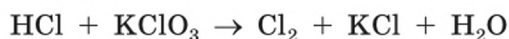


В соответствии с приведённой комбинацией полуреакций коэффициент перед восстановителем (хлороводородом HCl) должен быть 2,

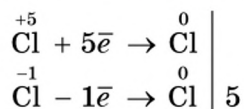
однако реально он равен 4, так как хлороводород в рассматриваемой реакции не только восстановитель, но и источник анионов для компенсации заряда катионов  $\text{Mn}^{2+}$ , образующихся в результате восстановления. Таким образом, коэффициент 4 перед хлороводородом — суммарный: 2 (в окислительно-восстановительной реакции) + 2 (для образования соли):



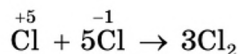
Сходный случай наблюдается в реакции окисления хлороводорода бертолетовой солью (хлоратом калия) по схеме:



После умножения второй полуреакции на 5



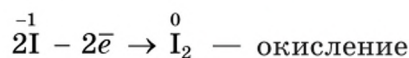
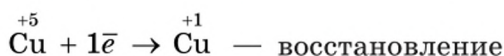
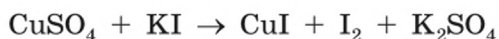
получаем



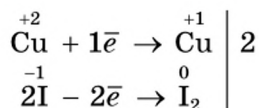
Перед хлороводородом  $\text{HCl}$  записываем суммарный коэффициент 6, учитывающий окисление и солеобразование (5 + 1):



Рассмотрим ещё один случай: восстановление ионов меди(II) иодид-ионами по схеме

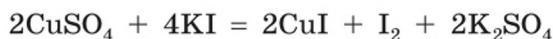


Умножаем первую полуреакцию на 2:

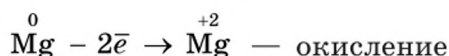
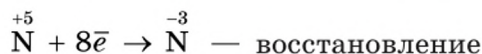




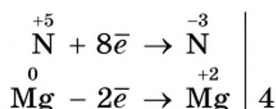
Как и в предыдущих случаях, коэффициент 4 перед восстановителем (йодидом калия KI) — суммарный: 2 (в окислительно-восстановительной реакции) + 2 (для солеобразования йодида меди(I) CuI):



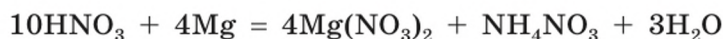
Суммарный коэффициент перед окислителем записывают во всех реакциях окисления металлов азотной кислотой и концентрированной серной кислотой, например в реакции окисления магния разбавленной азотной кислотой по схеме:



Умножаем вторую полуреакцию на 4:



Уравнение в окончательном виде содержит суммарный коэффициент 10 перед азотной кислотой (9 + 1):

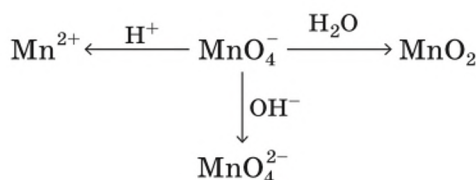


На каждую восстанавливающуюся молекулу кислоты необходимо 8 молекул для образования нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и 1 молекула для образования нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## 12.5. Влияние среды раствора на протекание окислительно-восстановительных реакций

Самый простой случай — влияние исходной реакции среды (кислой, нейтральной, щелочной) на характер продуктов окислительно-восстановительных взаимодействий — рассмотрим на примере восстановления перманганата калия.

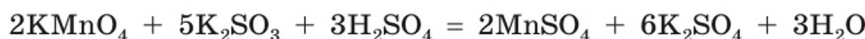
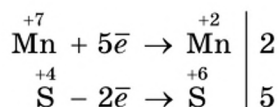
В соответствии с приведённой ниже схемой в кислой среде перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до солей марганца(II)  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной или слабощелочной среде — до оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ , в сильнощелочной среде — до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



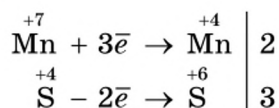
Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  окисляется перманганат-ионами до сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и в кислой, и в щелочной, и в нейтральной среде.

Составим все три уравнения реакций.

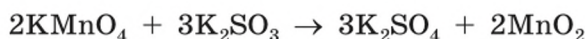
1. В кислой среде:



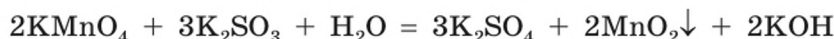
2. В нейтральной среде:



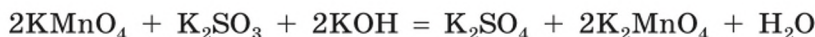
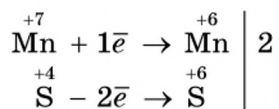
Расставим коэффициенты перед окислителем, восстановителем и образующимися из них веществами:



После этой операции в правой части уравнения оказалось на два иона калия меньше, чем в левой. Анионами для них в этом случае могут быть только гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , источником которых в нейтральной среде служит вода  $\text{H}_2\text{O}$ , поэтому в левую часть уравнения мы добавляем формулу воды  $\text{H}_2\text{O}$ , а в правую — формулу гидроксида калия  $\text{KOH}$ :



3. В щелочной среде:



Как было показано в § 4, стехиометрические уравнения отражают только изменения, которые происходят с исходными веществами.

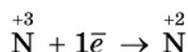


Если указано, что окислительно-восстановительная реакция протекает в кислой среде, это не означает, что формула кислоты должна быть обязательно записана в левой части уравнения.

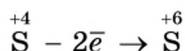
Рассмотрим задание составить уравнение реакции по схеме (здесь и далее в аналогичных случаях после стрелки указаны значения степеней окисления элементов в продуктах реакции):



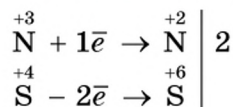
Окислитель — нитрит калия  $\text{KNO}_2$ , так как атом азота понижает степень окисления:



Восстановитель — оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$ . Единственно возможное изменение степени окисления для серы в этом случае:



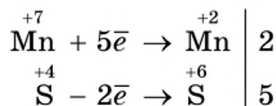
Составим комбинацию полуреакций:



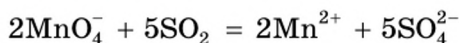
В окончательном виде в уравнении отсутствует формула кислоты:



Обратимся ещё к одному примеру: взаимодействию оксида серы(IV) с подкисленным раствором перманганата калия. Как было показано в начале этого раздела, в кислой среде перманганат образует соль марганца(II)  $\text{Mn}^{2+}$ , оксид серы(IV) окисляется до соединений серы(VI). В соответствии с комбинацией полуреакций



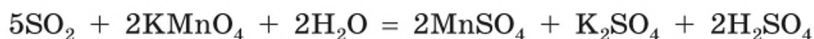
получаем следующее соотношение:



При переносе этих коэффициентов в молекулярное уравнение мы сталкиваемся с дефицитом двух сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  из пяти:

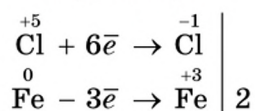


Катионами в этом случае могут быть только ионы водорода  $\text{H}^+$ , источником которых служит вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в левую часть уравнения мы добавляем формулу воды  $\text{H}_2\text{O}$ , а в правую — формулу серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Обратите внимание, что коэффициент 5 перед оксидом серы(IV) распределяется между тремя веществами: сульфатом марганца(II)  $\text{MnSO}_4$ , сульфатом калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Похожие рассуждения можно распространить и на реакции, протекающие в щелочной среде. Например, железо окисляется горячим щелочным раствором хлората калия, при этом образуется хлор в степени окисления  $-1$ . Комбинация полуреакций:



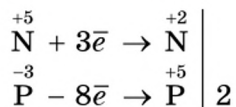
В щелочной среде ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  образует гидроксид. В окончательном виде в уравнении отсутствует формула щёлочи, но щелочная среда определяет форму образующегося соединения железа(III):



Следующее правило поможет правильно сориентироваться в выборе продуктов реакции и расстановке коэффициентов: если реакция протекает в водной среде без уменьшения количества вещества кислоты или щёлочи, дефицит катионов в правой части уравнения восполняют катионами водорода  $\text{H}^+$ , а дефицит анионов — гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$ , при этом в левую часть уравнения записывают формулу воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

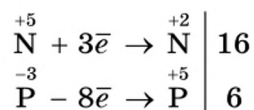
В более сложных случаях приходится учитывать влияние изменения реакции среды, происходящее в ходе окислительно-восстановительной реакции, на характер образующихся веществ. Рассмотрим две реакции окисления фосфида кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  до соединений фосфора, в которых его степень окисления равна  $+5$ : 1) разбавленной азотной кислотой с образованием соединения, в котором азот проявляет степень окисления  $+2$ ; 2) бромной водой.

Комбинация полуреакций для первой реакции:





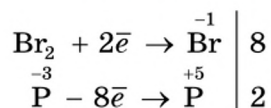
Поскольку в формульной единице фосфида кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  содержатся два атома фосфора, обе полуреакции следует умножить на 2:



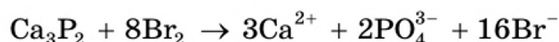
В ходе реакции концентрация кислоты снижается, поэтому в результате образуется средняя соль:



Комбинация полуреакций для второй реакции:



Рассмотрим ионный состав продуктов реакции на основании приведённого электронного баланса:

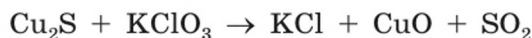


Очевидно, что в правой части уравнения имеется дефицит шестнадцати однозарядных катионов. В соответствии с приведённым правилом компенсируем дефицит катионов ионами  $16\text{H}^+$ . Это означает, что реакция протекает с нарастанием кислотности, при этом образуется фосфорная кислота, так как средние и кислые фосфаты не могут существовать в сильноокислой реакции среды:

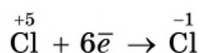


## 12.6. Окислительно-восстановительные реакции с участием двух восстановителей или двух окислителей

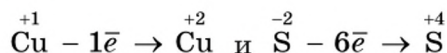
Более распространённый случай представляют собой реакции, в которых участие принимает вещество, содержащее два разных восстановителя. Рассмотрим взаимодействие сульфида меди(I) с хлоратом калия при нагревании (сплавлении), протекающее по схеме:



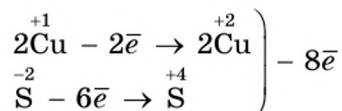
Окислителем служит хлорат калия  $\text{KClO}_3$ , он восстанавливается по полуреакции:



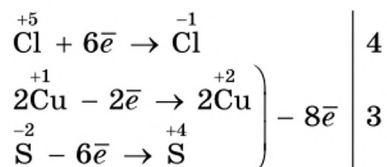
Восстановитель — сульфид меди(I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , содержащий два элемента, которые восстанавливаются:



При комбинировании полуреакций необходимо обратить внимание на то, что молярное соотношение между двумя восстановителями в формульной единице сульфида меди(I)  $\text{Cu}_2\text{S}$  равно 2 : 1 и изменить его мы не можем. Таким образом, комбинация полуреакций для восстановителей должна быть такой:



Ещё раз обратим внимание на то, что при окислении одного атома серы окисляются два атома меди, поэтому молярное соотношение  $\text{Cu} / \text{S}$  должно быть обязательно зафиксировано. Для дальнейшего подбора коэффициентов необходимо просуммировать число отданных электронов по обоим восстановителям (всего 8 электронов). Теперь полуреакции восстановителей объединяем с полуреакцией окислителя. Первую полуреакцию надо умножить на 4, а *обе полуреакции* восстановителей — на 3:



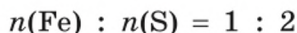
При переносе множителей получаем уравнение в окончательном виде:



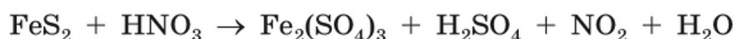
Рассмотрим ещё один пример: окисление пирита  $\text{FeS}_2$  концентрированной азотной кислотой:



Пирит содержит два восстановителя в молярном соотношении

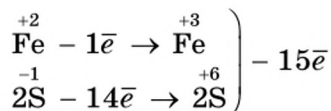


Запишем схему реакции, опираясь на указанные в задании степени окисления:

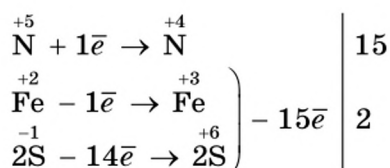




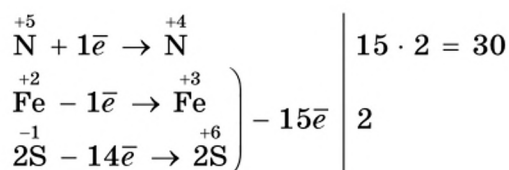
Рассуждая, как в предыдущем примере, получим комбинацию двух полуреакций восстановителей и вычислим сумму отданных электронов:



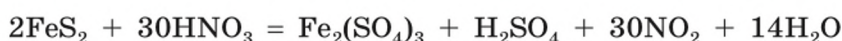
Далее получаем



Индекс атома железа в формульной единице сульфата железа(III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  равен 2, а по комбинации полуреакций на 15 восстанавливающих атомов азота окисляется один атом железа. Следовательно, *все полуреакции* мы должны умножить на 2:



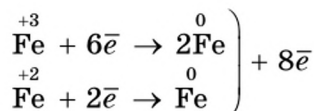
Коэффициент 4 перед S(+6) распределяется между двумя веществами: сульфатом железа(III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



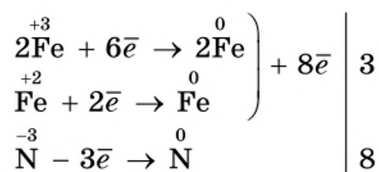
Составьте уравнение реакции в соответствии со схемой



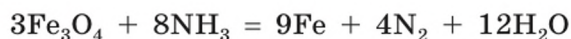
В заключение рассмотрим пример реакции, в которой принимает участие вещество, содержащее два окислителя: окисление аммиака оксидом железа(II, III) с образованием двух простых веществ: железа и азота. В формульной единице оксида железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на два атома  $\overset{+3}{\text{Fe}}$  приходится один атом  $\overset{+2}{\text{Fe}}$ , оба они служат окислителями:



Запишем комбинацию всех полуреакций:



В итоге получим молекулярное уравнение



## 12.7. Электролиз

Рассмотренные в предыдущих разделах окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно. В противоположность этому, электролиз протекает только при поступлении энергии извне, т. е. представляет собой вынужденный процесс.

**Электролиз** — окислительно-восстановительная реакция, протекающая под действием электрического тока.

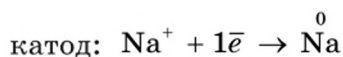
Этот процесс проводят в электролизёре, состоящем из двух электродов, помещённых в расплав или раствор электролита. Электроды, изготовленные из токопроводящих материалов (металлов или графита), соединены с источником постоянного тока. Отрицательно заряженный электрод называют *катодом*, а положительно заряженный — *анодом*. Ёмкость, в которой находится электролит, в лабораторных установках обычно называют *электролитической ячейкой*, а в промышленных — *электролитической ванной*.

При электролизе на катоде протекает процесс восстановления, а на аноде — окисления. Ограничимся лишь элементарными представлениями об электролизе и рассмотрим электролиз с использованием инертных электродов, т. е. таких, материал которых химически не изменяется в ходе электролиза.

Различают электролиз расплавов и растворов. Рассмотрим сначала более простой случай — электролиз расплавов солей и оксидов. Обратим внимание на то, что такой вид электролиза подходит только для термически стабильных солей, чаще всего хлоридов. Все нитраты разлагаются до температуры плавления, сульфаты и сульфиты также неустойчивы.

1. Электролиз расплава хлорида натрия.

На катоде протекает процесс восстановления иона натрия в металлический натрий:



На аноде хлорид-ион окисляется до свободного хлора:



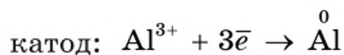
Суммарное уравнение реакции:



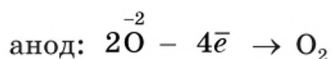
Этот процесс лежит в основе промышленного способа получения натрия и хлора. Для того чтобы продукты электролиза (натрий и хлор) не реагировали между собой, реакцию проводят в электролизёре, в котором специальная диафрагма разделяет прикатодное и прианодное пространства.

2. Электролиз расплава оксида алюминия.

На катоде восстанавливается алюминий из иона алюминия:



На аноде образуется кислород:



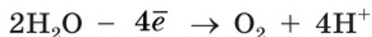
Суммарное уравнение электролиза:



В промышленности алюминий получают по этой реакции.

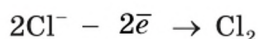
При проведении электролиза в водном растворе молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  могут принимать участие и в катодном восстановлении, и в анодном окислении. При определении продуктов электролиза растворов руководствуются следующими правилами.

1. На аноде не окисляются ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Вместо них на аноде окисляется вода:

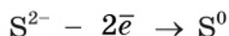


2. На аноде окисляются галогенид-ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$ :

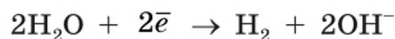




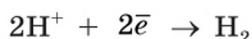
(остальные галогенид-ионы аналогично)



3. На катоде не восстанавливаются катионы, соответствующие наиболее активным металлам, расположенным в ряду стандартных электродных потенциалов в левой его части до алюминия включительно. Вместо катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  на катоде восстанавливается водород из воды:



или упрощённо:



4. На катоде наряду с восстановлением катионов металлов средней активности, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов правее алюминия, но левее водорода, восстанавливается и металл, и водород  $\text{H}_2$  из воды  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, протекают конкурирующие процессы:

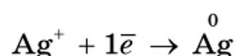
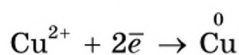
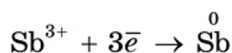


( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )

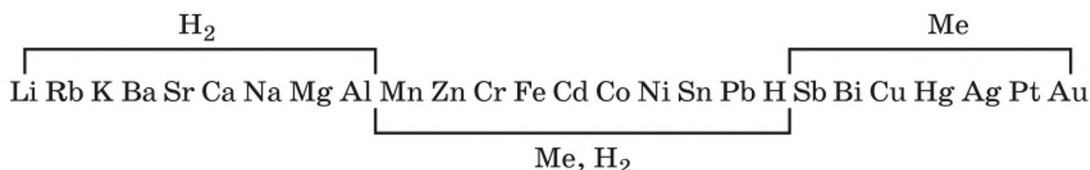


Молярное соотношение  $n(\text{Me}) : n(\text{H}_2)$  увеличивается от марганца к свинцу.

5. На катоде восстанавливаются (без выделения водорода) наименее активные металлы, находящиеся в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода, —  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ , например:

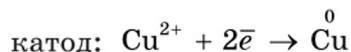


Правила 3—5 обобщены в следующей схеме:



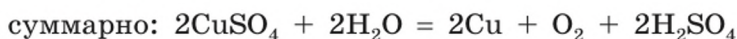
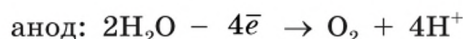
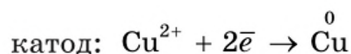
Рассмотрим четыре случая электролиза водных растворов солей: хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ , сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ , хлорида натрия  $\text{NaCl}$  и сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

1. Электролиз раствора хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$ :



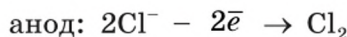
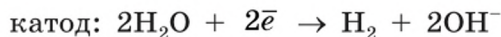
Очевидно, что электролиз раствора хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$  не отличается по характеру продуктов от электролиза расплава этой же соли. По мере прохождения электролиза концентрация соли в электролитической ячейке уменьшается.

2. Электролиз раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ :



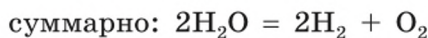
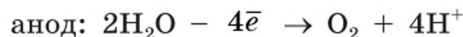
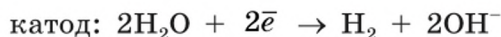
При электролизе раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  на аноде окисляется вода, что сопровождается образованием кислоты.

3. Электролиз раствора хлорида натрия  $\text{NaCl}$ :



В этом случае в результате восстановления воды на катоде образуется щёлочь. Данный процесс лежит в основе промышленного получения гидроксида натрия.

4. Электролиз раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



Ионы, образующие сульфат натрия, не принимают участия в реакциях на электродах, поэтому практически происходит электролиз воды. Так получают в чистом виде кислород и водород.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Определите степени окисления фосфора в веществах, формулы которых  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

2. Составьте уравнения реакций:

1) оксид хлора(VII) + иод  $\rightarrow \text{I}(+5)$ ,  $\text{Cl}(0)$ ;

2) фторид серы(VI) + сероводород  $\rightarrow \text{S}(0)$ ;

3) фторид брома(V) + оксид кремния(IV)  $\rightarrow \text{Br}(0)$ ;  $\text{O}(0)$ ;

4) оксид хлора(IV) + хлороводород  $\rightarrow \text{Cl}(0)$ .

3. Составьте уравнения реакций по описанию:

1) избыток угля восстанавливает при сильном нагревании сульфат натрия, уменьшая степень окисления серы на максимально возможное число единиц;

2) азотная кислота, окисляя оксид серы(IV), понижает степень окисления азота на единицу;

3) оксид азота(V), окисляя алюминий, понижает степень окисления азота на 5 единиц;

4) в результате реакции меди с оксидом азота(IV) степень окисления восстановителя изменяется на две единицы, а окислителя — на четыре;

5) при нагревании кальция с углекислым газом степень окисления окислителя изменяется на пять единиц.

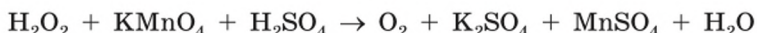
## ЗАДАЧИ

1. К 147,5 мл 32%-ной соляной кислоты (плотность 1,16 г/мл) добавили бертолетову соль. Образовавшийся газ полностью удалили из раствора, его объём составил 13,44 л (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

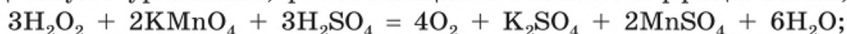
2. Медный купорос массой 125 г растворили в 375 г воды, полученный раствор некоторое время подвергали электролизу, при этом на аноде выделилось 4,48 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в растворе, оставшемся в электролизёре.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Для схемы реакции



существуют уравнения, различающиеся только коэффициентами, например:



Объясните, почему это возможно. Составьте ещё 3—4 уравнения в тетради. (Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Вещество, в котором степень окисления одного из элементов равна +7, — это

1)  $\text{KClO}_3$

2)  $\text{KClO}_4$

3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

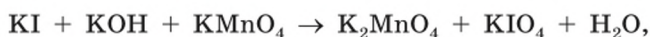
4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



2. Формулы веществ, в которых атомы азота находятся в разных степенях окисления, — это

- 1)  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$     2)  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$     3)  $\text{NO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$     4)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$

3. В реакции, схема которой



окислителем является

- 1) иод    2) водород    3) кислород    4) марганец

4. Установите соответствие между формулой соли и продуктами её электролиза в водном растворе (на электродах).

**Формула соли**

A)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

B)  $\text{NaCl}$

B)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Г)  $\text{CuBr}_2$

**Продукты на электродах**

1) водород и кислород

2) металл и кислород

3) металл и галоген

4) водород и галоген

5) металл, водород и кислород

6) металл, водород и галоген

5. При электролизе водного раствора сульфата никеля(II) образуются

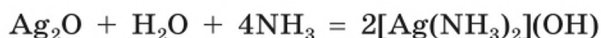
1) никель    4) оксид серы(VI)

2) кислород    5) водород

3) оксид серы(IV)    6) сера

## § 13. Строение комплексных соединений

Латинское слово *complexus* означает «сочетание». Действительно, комплексные соединения часто получаются «сочетанием» более просто устроенных соединений, которые могут существовать и независимо друг от друга, например:



Обратим внимание на то, что атом алюминия имеет степень окисления +3, однако он образует четыре ковалентные связи; атом серебра в степени окисления +1 образует две ковалентные связи. Наличие атома, у которого число ковалентных связей превышает степень окисления, служит одним из признаков большинства комплексных соединений. Это — следствие того, что в комплексных соединениях хотя бы часть химических связей образуется по донорно-акцепторному механизму.

В координационной теории строения комплексных соединений *центральный атом*, в большинстве случаев в форме катиона, координирует вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые называют *лигандами*. Центральный атом вместе с координированными

лигандами образует *внутреннюю координационную сферу*, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки.

Так, в первом из приведённых примеров внутренняя координационная сфера представлена анионом  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Он относится к анионным комплексам. Заряд аниона в этом случае компенсируют катионы калия  $\text{K}^+$ , находящиеся во *внешней координационной сфере*.

Во втором примере внутренняя координационная сфера — катион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , а во внешней координационной сфере находится гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ . Он относится к катионным комплексам.

В общем случае строение комплексного соединения можно представить следующим образом:  $[\text{M}(\text{L})_n]^{z-nx}$ , где  $\text{M}^{z+}$  — атом-комплексобразователь;  $\text{L}^{x-}$  — лиганд;  $n$  — число лигандов. Величина  $z$  может принимать значение 0, как, например, в комплексном соединении  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

Для составления названия комплексной частицы (катиона, аниона, молекулы) указывают по порядку число лигандов, названия лигандов, центральный атом. Для указания числа лигандов используют греческие числовые приставки *ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-* и т. д. При наличии одного лиганда приставку *моно-* не используют. К названиям анионных лигандов добавляется буква *-о-*:  $\text{SO}_3^{2-}$  — *сульфито-*,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  — *тиосульфато-*,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — *оксалато-, салицилато-, цитрато-, тартрато-* и т. д.

В некоторых случаях в названии лиганда отражается способ его присоединения к центральному атому. При координации через атом серы лиганд  $\text{SCN}^-$  имеет название *тиоцианато-*, при координации через атом азота ( $\text{NCS}^-$ ) — *изотиоцианато-*. Аналогично лиганд  $-\text{NO}_2$  называют *нитро-* (координация через азот), а лиганд  $-\text{ONO}$  — *нитрито-* (координация через кислород). Суффикс *-ид* в названиях анионов заменяется на гласную *-о-*:  $\text{F}^-$  — *фторо-*,  $\text{Cl}^-$  — *хлоро-*,  $\text{Br}^-$  — *бромомо-,*  $\text{I}^-$  — *иодо-,*  $\text{CN}^-$  — *циано-,*  $\text{OH}^-$  — *гидроксо-*. Для нейтральных лигандов используют немодифицированные названия: пиридин, метиламин. Исключения составляют: вода — *аква* и аммиак — *аммин*. Группу  $\text{CO}$  называют *карбонил*.

Ионы металлов в водных средах существуют в виде аквакомплексов, например  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Центральный атом в катионных и молекулярных комплексах носит то же название, что и данный элемент в периодической системе химических элементов, и не имеет отличительного суффикса. Название центрального атома в анионных комплексах производят от латинского корня с добавлением суффикса *-ат*, например:  $\text{Fe}$  — феррат,  $\text{Cu}$  — купрат,  $\text{Ag}$  — аргентат,  $\text{Mn}$  — манганат. После названия комплексобразователя в круглых скобках римской цифрой указывают степень его



окисления. Для элементов с постоянной степенью окисления в соединениях (магний, цинк, алюминий и др.) этого не требуется.

Используем правила номенклатуры, чтобы назвать приведённые выше комплексные соединения:  $K[Al(OH)_4]$  — тетрагидроксоалюминат калия;  $[Ag(NH_3)_2](OH)$  — гидроксид диамминсеребра;  $[Fe(CO)_5]$  — пентакарбонилжелезо.

Одной из важнейших характеристик комплексных соединений служит *координационное число*. Его можно осмыслить как число  $\sigma$ -связей, образующихся между атомом-комплексобразователем и лигандами. Между центральным атомом и лигандами действуют силы притяжения, между лигандами — силы отталкивания. Баланс противоположно направленных сил наступает при определённом значении координационного числа.

Лиганды, образующие только одну  $\sigma$ -связь с атомом-комплексобразователем, называют *монодентатными* («однозубыми»). Термин «дентатность» происходит от латинского слова *dentalus* — имеющий зубы. Монодентатные лиганды могут «укусить» комплексобразователь только одним «зубом», т. е. образовать только одну  $\sigma$ -связь. К ним относятся галогенид-ионы, цианид-ион, гидроксид-ион, молекулы аммиака  $NH_3$ , оксида углерода(II)  $CO$ , воды  $H_2O$  и др. Координационное число комплексобразователя равно числу лигандов только в том случае, если все лиганды в координационной сфере — монодентатные.

Лиганды, образующие по две  $\sigma$ -связи с комплексобразователем, т. е. занимающие по два места во внутренней координационной сфере, называют *бидентатными* («двухзубыми») лигандами. К ним относятся двухзарядные анионы:  $C_2O_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  и др., однозарядные анионы с двумя донорными атомами:  $NH_2-CH_2-COO^-$ , молекулы с двумя донорными атомами:  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ . Координационное число меди равно четырём в каждом из приведённых ниже примеров её комплексных соединений, хотя во внутренней координационной сфере каждого из них находятся только по два лиганда:

- $[Cu(NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_2]Cl_2$  — хлорид бис (этилендиамин) меди(II) — катионный комплекс;

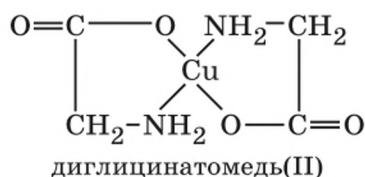
- $[Cu(NH_2-CH_2-COO^-)_2]$  — диглицинатомедь(II) — молекулярный комплекс;

- $K_2[Cu(S_2O_3)_2]$  — дитиосульфатокупрат(II) калия — анионный комплекс.

Лиганды могут быть также тридентатными, тетрадентатными и т. д. Общее название таких лигандов — *полидентатные*. Среди них особое значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота — гексадентатный лиганд, формула которого приводилась в учебнике для 10 класса. В медицине используют комплексную кальциевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

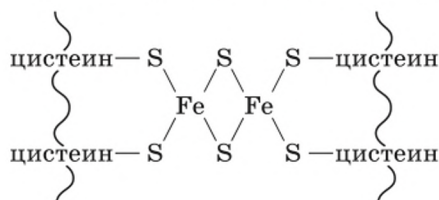


Полидентатные лиганды с двумя и более донорными атомами образуют *хелатные* комплексные соединения (от греч. *chele* — клешня). В хелатных комплексах лиганд образует с атомом-комплексобразователем один или несколько циклов, в результате чего комплексобразователь оказывается как бы захваченным клешней. Примером хелатного комплекса служит соединение меди(II) с глицином ярко-синего цвета. В этом комплексе образуются два пятичленных цикла, каждый из которых включает атом меди:



Другой важный класс комплексных соединений — *полиядерные комплексы*. Для них характерно наличие нескольких координационных центров, т. е. центральных атомов с координированными лигандами. Связи между отдельными координационными центрами осуществляются за счёт мостиковых лигандов. Мостиковым лигандом может быть любой бидентатный лиганд.

Железосеросодержащие белки представляют собой, по-видимому, наиболее ранние в эволюционном отношении белки, содержащие атомы металлов. Они относятся к природным полиядерным комплексам, включающим от 2 до 8 координационных центров — атомов железа, соединённых атомами серы. Мостиковым лигандом служит сульфид-ион, имеющий четыре пары электронов, из которых для связывания используются две: по одной паре на каждый из двух ионов железа(II):



Ещё один важный класс комплексных соединений — *макроциклические комплексы*. Они образованы полидентатными циклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом. Лиганд в этом случае называют «хозяин», а центральный атом — «гость». «Гость», размещённый во внутренней полости «хозяина», в какой-то степени изолирован от окружающей среды. Принцип макроциклического связывания широко распространён в природе.

К макроциклическим соединениям относятся, например, гемоглобин, цианокобаламин, хлорофилл. Они различаются в деталях стро-

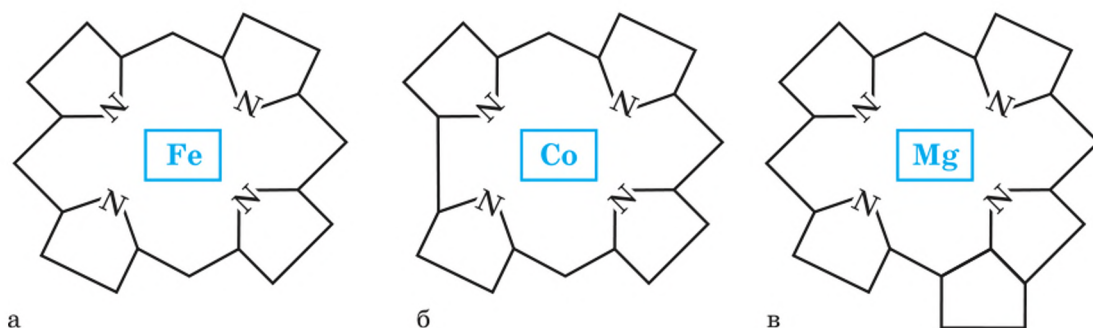


Рис. 13.1. Макроциклические соединения: а — порфин; б — коррин; в — хлорин

ением углеродного скелета. Ниже приведены упрощённые формулы  $\sigma$ -скелета (без атомов водорода) порфина (основы гема), коррина (основы цианокобаламина) и хлорина (основы хлорофилла) (рис. 13.1).

Геометрическая форма комплексных молекул и ионов в большинстве случаев удовлетворительно описывается с помощью метода валентных связей. Пространственное строение комплекса определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома.

Ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  имеет линейное строение, так как внешние атомные орбитали серебра находятся в  $sp$ -гибридизации: при акцептировании электронных пар атомов азота одна  $5s$ -орбиталь и одна  $5p$ -орбиталь выравниваются по энергии и форме. Таким образом, координационному числу 2 соответствует  $sp$ -гибридизация центрального атома и линейная геометрия молекул или ионов.

Наиболее распространены комплексы с координационными числами 4 и 6. Более 90 % известных в настоящее время комплексных соединений имеют в своём составе комплексобразователь с этими координационными числами.

Комплексы с координационным числом 4 могут быть как тетраэдрическими, так и квадратными. Тетраэдрической конфигурации соответствует  $sp^3$ -гибридизация: одна  $ns$ -орбиталь и три  $np$ -орбитали образуют четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали, ориентированные к четырём вершинам тетраэдра. Примером такого комплекса служит ион тетраамминцинка  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Планарная квадратная форма комплекса объясняется  $dsp^2$ -гибридизацией: одна  $(n - 1)$   $d$ -орбиталь, одна  $ns$ -орбиталь и две  $np$ -орбитали образуют четыре  $dsp^2$ -гибридные орбитали, которые ориентированы в одной плоскости под углом  $180^\circ$  (рис. 13.2). Такое строение имеет ион тетраамминплатины  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Практически все комплексы с координационным числом 6 имеют октаэдрическую конфигурацию, объясняемую  $d^2sp^3$ -гибридизацией. Две  $(n - 1)$   $d$ - или  $nd$ -орбитали, одна  $ns$ -орбиталь и три  $np$ -орбитали образуют шесть  $d^2sp^3$ -гибридных орбиталей, ориентированных к шести вер-



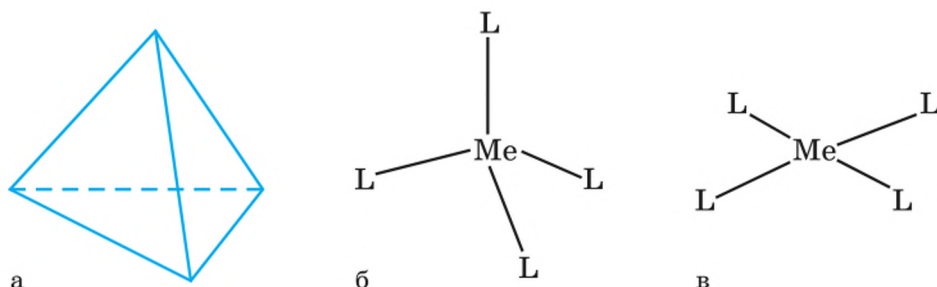


Рис. 13.2. Конфигурации, соответствующие координационному числу 4: *а* — тетраэдр; *б* — тетраэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома; *в* — плоское квадратное расположение лигандов вокруг центрального атома

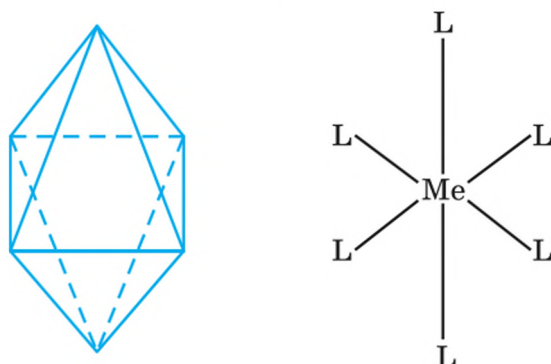


Рис. 13.3. Конфигурация, соответствующая координационному числу 6: октаэдр (*слева*); октаэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома (*справа*)

пинам октаэдра (рис. 13.3). Пример октаэдрического комплекса — ион гексаамминникеля  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Октаэдрическая конфигурация характерна для таких комплексных соединений, как гемоглобин и витамин В12.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Медный купорос, формулу которого традиционно записывают как  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , представляет собой моногидрат сульфата тетрааквамеди(II). Составьте формулу этого комплексного соединения.
2. Строение кристаллогидрата хлорида меди(II) передаётся формулой  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ . Назовите это комплексное соединение.

### ЗАДАЧИ

1. Вычислите объём 21,5%-ного раствора аммиака (плотность 0,918 г/мл), который необходимо добавить к 16,2 г оксида цинка, чтобы после образования гидроксида тетраамминцинка массовая доля свободного аммиака в полученном растворе составила 5 %.
2. Гидроксокомплекс цинка был получен по реакции между раствором гидроксида калия и кристаллическим хлоридом цинка. В образовавшемся рас-



творе массовые доли комплекса и щёлочи составили 6,33 и 25 % соответственно. Вычислите массовую долю щёлочи в растворе, взятом для реакции.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Кристаллогидрат состава  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существует в виде трёх изомеров, различающихся числом молекул воды и хлорид-ионов во внутренней координационной сфере. Во всех изомерах координационное число хрома равно 6. Тёмно-зелёный изомер реагирует с нитратом серебра в молярном соотношении 1 : 1, зелёно-голубой — в соотношении 1 : 2, а фиолетовый — в соотношении 1 : 3. Составьте формулы всех трёх изомеров в тетради и дайте им названия. (Подготовьтесь к обсуждению результатов в классе.)

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

- К неэлектролитам относится
  - пентакарбонилжелезо
  - тетрафтороаргентат(III) калия
  - хлорид дихлороакватриамминкобальта(III)
  - сульфат гексаакваалюминия
- Бидентатный лиганд содержит комплекс
  - $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
  - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$
  - $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$
  - $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
- Атом-комплекссообразователь в степени окисления +1 содержит комплекс
  - $\text{Na}_3[\text{BiI}_6]$
  - $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
  - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$
  - $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$
- Установите соответствие между типом гибридизации атомных орбиталей центрального атома и геометрической формой комплекса.

#### Тип гибридизации

А)  $d^2sp^3$

Б)  $dsp^2$

В)  $sp^3$

Г)  $sp$

#### Геометрическая форма комплекса

1) кубическая

2) октаэдрическая

3) планарная квадратная

4) линейная

5) тетраэдрическая

6) тригональная

5. К сильным основаниям относятся вещества

1)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{Cl}_2$

2)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

3)  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$

4)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

5)  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

6)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$

### ПРОЕКТЫ

1. Образование и разрушение комплексных соединений.

**Рекомендации.** Получите в водном растворе комплекс. Проведите с ним кислотно-основную, окислительно-восстановительную и осадительную реакции, сопровождающиеся разрушением полученного комплекса.

2. Синтез комплексного соединения.

**Рекомендации.** Получите комплексное соединение, выделите его из раствора в индивидуальном виде. Вычислите выход полученного комплекса по соли, содержащей атом-комплекссообразователь.

### ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ К ГЛАВЕ 3

ФЦИОР (<http://fcior.edu.ru/>), модули:

- Вещества органические и неорганические. Причины их многообразия. Органические и неорганические изомеры.
- Вещества органические и неорганические. Причины их многообразия. Органические и неорганические изомеры (углублённый уровень сложности).
- Электрохимический ряд напряжений металлов, их химические свойства. Коррозия металлов и защита от неё.
- Электрохимический ряд напряжений металлов. Коррозия металлов и её типы (углублённый уровень сложности).
- Электролиты и неэлектролиты. Механизм электролитической диссоциации. Свойства растворов электролитов.
- Лабораторная работа «Обменные реакции в растворах электролитов».
- Тренажёр «Классификация неорганических соединений».
- Тесты по теме «Классификация и свойства неорганических соединений».
- Тесты по теме «Химические реакции».
- Тесты по теме «Классификация химических реакций в неорганической и органической химии по различным признакам».
- Тесты по теме «Классификация химических реакций в неорганической и органической химии по различным признакам» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Электрохимический ряд напряжений металлов».
- Тесты по теме «Электролитическая диссоциация».
- Тесты по теме «Электролитическая диссоциация» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Соли в свете теории электролитической диссоциации».

## § 14. Биогенные элементы. Классификация элементов

### 14.1. Общие представления о биогенных элементах

Как известно, атомы углерода, водорода и кислорода образуют большинство органических молекул, они входят в состав всего живого на Земле. Азот входит в состав всех аминокислот и образованных ими белков. Азот также необходимый компонент ДНК и РНК, без которых невозможна передача генетической информации от поколения к поколению. Сера содержится в двух аминокислотах (метионине и цистеине), следовательно, и во всех белках. Фосфор в виде фосфата входит в состав ДНК и РНК. Таким образом, углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор представляют собой ключевые элементы живого вещества, без которых не может быть построена ни одна клетка. Эти элементы часто называют *органогенами*, подчёркивая их незаменимую роль в построении белков, углеводов, липидов и полинуклеотидов. В организме человека на долю этих элементов приходится около 99 % всех атомов.

В периодической системе химических элементов органогены располагаются в самой верхней части — в пределах первых трёх периодов.

Для сравнения массы тех или иных элементов в организме человека часто пользуются таким понятием, как «условный человек». Условный человек имеет массу 70 кг и находится в возрасте, в котором все биохимические показатели относительно постоянны. В организме условного человека массы органогенов составляют: кислорода — 43 кг; углерода — 16 кг; водорода — 7 кг; азота — 1,8 кг; фосфора — 780 г; серы — 140 г. Относительно большая масса фосфора связана с тем, что организм человека имеет фосфатно-кальциевый скелет.

В настоящее время установлено, что ещё восемь элементов абсолютно необходимы для всех известных форм жизни на Земле. Все они металлы. К ним относятся магний, калий, кальций, марганец, железо, медь, цинк и молибден.

Элементы, без которых жизнь в её изученных формах невозможна, называют **биогенными элементами**.



Помимо абсолютно биогенных, существуют элементы, биогенные только для некоторых организмов. Критерием биогенности элемента служит наличие в организме хотя бы одной структуры, включающей этот элемент, физиологическая роль которой существенна для данного организма.

Все молекулы, находящиеся в организме, рано или поздно разрушаются; взамен им необходимо синтезировать новые. Искусственное устранение из среды обитания одного из биогенных элементов приводит к быстрой гибели организма.

Биогенными по отношению к некоторым организмам являются 16 элементов. Значение их для совокупности всего живого вещества различно. Например, натрий и хлор — биогенные элементы для подавляющего большинства организмов, но всё же не для всех. В то же время бор считается необходимым для весьма ограниченного числа организмов: некоторых наземных растений, фитопланктона и диатомовых водорослей, причём в настоящее время выделено только одно соединение, встречающееся в живой природе, — антибиотик боромицин из стрептомицетов. То же можно сказать и о ванадии, необходимом для жизнедеятельности некоторых грибов (из красного мухомора выделен амаванадин) и морских организмов (в асцидиях ванадий входит в состав ванадоцитов, так называемых зелёных кровяных телец).

Существует группа элементов, биогенность которых находится под вопросом. Это связано, с одной стороны, с неполным знанием функциональной роли тех или иных структур в живых системах, а с другой стороны, с недостаточным совершенством методов исследований. Наличие условно биогенных элементов отражает динамический характер развития научных знаний.

Для организма человека, как и для большинства организмов, биогенны натрий и хлор. Вместе с магнием, калием и кальцием эти элементы создают электролитный фон организма, обеспечивая проведение электрических сигналов и нервных импульсов. Натрий, калий, магний, кальций и хлор называют *элементами электролитного фона*. Их массы в организме условного человека равны: кальция — 1 кг; калия — 140 г; натрия — 100 г; хлора — 95 г; магния — 19 г. Относительно большая масса кальция объясняется теми же причинами, что и для фосфора: кальций входит в состав костной ткани.

Пять *d*-элементов — абсолютно биогенные: марганец, железо, медь, цинк и молибден. Они находятся в организмах в сравнительно небольших количествах (железа, как правило, несколько больше), входят в состав ферментов и обеспечивают регуляторную функцию, т. е. кинетический контроль метаболизма. Для организма человека биогенны также кобальт, входящий в состав витамина B12; селен, служащий необходимым компонентом глутатионпероксидазы; иод, находящийся

в гормонах щитовидной железы. Иод, селен и биогенные *d*-элементы часто называют *микроэлементами*, имея в виду их низкую массовую долю в биомассе. Их массы в организме условного человека равны: железа — 4,2 г; цинка — 2,3 г; меди — 72 мг; селена — 14 мг; иода — 13 мг; марганца — 12 мг; молибдена — 9 мг; кобальта — 1,5 мг.

К группе условно биогенных для человека элементов относятся фтор, кремний, ванадий, хром, никель и олово. Соединения этих элементов обнаружены в организме человека, а при недостаточном их поступлении регистрируют различные отклонения в функциях организма.

Массы условно биогенных элементов в организме условного человека равны: фтора — 2,6 г; кремния — 140 мг; олова — 14 мг; никеля — 10 мг; хрома — 6 мг; ванадия — 1,8 мг. Классификация биогенных для организма человека элементов представлена на схеме 14.1.

Схема 14.1

#### Классификация биогенных элементов



Рассмотрим краткую характеристику *s*-, *p*- и *d*-элементов в их связи с биогенностью.

### 14.2. Общая характеристика *s*-элементов

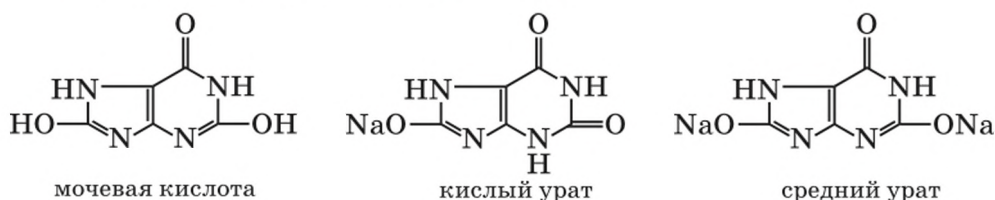
К *s*-элементам относятся первые два элемента каждого периода, они образуют IА- и IIА-группы периодической системы химических элементов. В составе *s*-блока к биогенным элементам относятся водород (органоген), натрий, калий, магний и кальций (элементы электролитного фона).

Поскольку степень окисления щелочных и щелочноземельных металлов в соединениях постоянна (+1 и +2 соответственно), окислительно-восстановительные реакции в водной среде возможны только в том случае, если среди реагентов имеется металл. В составе слож-



ных веществ элементы IA- и IIA-групп в реакциях степени окисления не изменяют (за исключением водорода). Это означает, что окислительно-восстановительные взаимодействия в живых системах биогенным s-элементам несвойственны.

Катионы всех щелочных металлов протолитически неактивны, т. е. их соли, образованные сильными кислотами, в водных растворах не гидролизуются. Реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений натрия и калия в условиях живых систем, для них также нехарактерны. Исключение составляют малорастворимые соли натрия с мочевой кислотой — ураты:



Ураты натрия откладываются в суставах, фасциях, хрящах, вызывая подагру.

Ионы кальция, стронция и бария, отвечающие сильным основаниям, в реакции ионного гидролиза не вступают, поэтому изменение концентрации этих ионов не влечёт за собой изменения pH раствора, а водные растворы солей щелочноземельных металлов, образованные сильными кислотами, нейтральны.

Ионы щелочных металлов очень слабые комплексообразователи. Ионы металлов IIA-группы склонны к комплексообразованию в большей степени по сравнению с ионами щелочных металлов. Большое значение с медико-биологической точки зрения имеют комплексы магния с АТФ и АДФ. Однако металлы IIA-группы значительно более слабые комплексообразователи по сравнению с некоторыми *p*-элементами и в особенности *d*-элементами.

Относительная инертность ионов натрия  $\text{Na}^+$ , калия  $\text{K}^+$ , магния  $\text{Mg}^{2+}$  и кальция  $\text{Ca}^{2+}$  объясняет тот факт, что они образуют электролитный фон организма.

### 14.3. Общая характеристика элементов *p*-блока

К *p*-элементам относятся последние шесть элементов каждого периода, начиная со второго. *p*-Элементы располагаются в IIIA—VIIIA-группах. Строение валентного слоя *p*-элементов соответствует электронной формуле  $ns^2np^m$ , где *m* может принимать значения от 1 до 6.

Для элементов *p*-блока наиболее чётко выражена тенденция периодического изменения свойств. Во 2-м и 3-м периодах *p*-элементы



располагаются сразу после *s*-элементов. Блок *p*-элементов начинается с элемента-неметалла — бора, которому предшествуют два элемента-металла: литий и бериллий. От бора к фтору резко усиливаются неметаллические свойства; период заканчивается благородным газом — неон. В 3-м периоде первый *p*-элемент — алюминий (элемент-металл), образующий амфотерные оксиды и гидроксид. Затем в последовательности кремний — фосфор — сера — хлор также резко усиливаются неметаллические свойства.

В 4-м периоде *p*-элементу галлию предшествуют два *s*-элемента и десять *d*-элементов. Среди замыкающих этот период *p*-элементов находятся два металла: галлий и германий (оксид и гидроксид которого проявляют амфотерные свойства), затем следует мышьяк, обладающий почти поровну металлическими и неметаллическими свойствами, элементы-неметаллы — селен и бром и благородный газ — криптон. Резкое изменение свойств среди *p*-элементов одного периода находит отражение в значительном изменении электроотрицательности.

Все *s*-элементы (за исключением водорода и гелия) и абсолютно все *d*- и *f*-элементы представляют собой элементы-металлы. В то же время среди *p*-элементов есть элементы с металлическими свойствами (например: алюминий, таллий, олово, свинец, висмут); элементы, отнесение которых к металлам или неметаллам затруднено (мышьяк, сурьма); типичные неметаллы (галогены) и благородные газы.

Для многих *p*-элементов характерны не только положительные степени окисления, но и отрицательные. Положительные степени окисления свойственны соединениям, в которых атомы *p*-элементов связаны с атомами более электроотрицательных элементов. Максимальная положительная степень окисления всех *p*-элементов, кроме кислорода, фтора и тех благородных газов, соединения которых неизвестны, равна номеру группы, в которой они находятся в периодической системе химических элементов: +3 — у элементов группы бора, +4 — у элементов группы углерода, +5 — у элементов группы азота, +6 — у серы и других элементов этой группы (за исключением кислорода), +7 — у галогенов (за исключением фтора).

Отрицательные степени окисления не очень характерны для элементов IIIA-группы. Для элементов IVA—VIIA-групп минимальная отрицательная степень окисления равна разности: номер группы минус 8. Максимальные и минимальные значения степеней окисления *p*-элементов 2-го и 3-го периодов, а также примеры бинарных соединений, соответствующих этим значениям степеней окисления, приведены в таблице 14.1.

Как видно из приведённых в таблице 14.1 примеров, *p*-элементы образуют соединения между собой (например,  $B_2S_3$ ,  $Al_4C_3$ ,  $N_2O_5$  и др.), с *s*-элементами (например,  $Li_3N$ ,  $Mg_2Si$ ,  $HCl$  и др.), с *d*-элементами (например,  $CuS$ ). Учитывая то обстоятельство, что *s*-элементы меж-

ду собой соединений практически не образуют, а соединения между *d*-элементами и между *s*- и *d*-элементами в природе не найдены, можно утверждать, что все природные соединения содержат в своём составе атомы *p*-элементов.

Таблица 14.1

Максимальные (*max*) и минимальные (*min*) степени окисления *p*-элементов 2-го и 3-го периодов с примерами бинарных соединений

Пе- риод	IIIA-группа		IVA-группа		VA-группа		VIA-группа		VIIA-группа	
	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>
2	<sup>+3</sup> B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	(—) бори- ды*	<sup>+4</sup> CCl <sub>4</sub>	<sup>-4</sup> Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	<sup>+5</sup> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<sup>-3</sup> Li <sub>3</sub> N	<sup>+2</sup> F <sub>2</sub> O	<sup>-2</sup> XeO <sub>3</sub>	<sup>0</sup> (F <sub>2</sub> )	<sup>-1</sup> KrF <sub>2</sub>
3	<sup>+3</sup> AlI <sub>3</sub>	(—) алюми- ниды*	<sup>+4</sup> SiO <sub>2</sub>	<sup>-4</sup> Mg <sub>2</sub> Si	<sup>+5</sup> PBr <sub>5</sub>	<sup>-3</sup> AlP	<sup>+6</sup> SF <sub>6</sub>	<sup>-2</sup> CuS	<sup>+7</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<sup>-1</sup> HCl

\* Бориды (соединения с *d*-элементами и алюминием) и алюминиды (соединения с *d*-элементами) в большинстве своём — нестехиометрические соединения.

В таблице 14.1 приведены примеры только бинарных соединений. Названия бинарных соединений образуют, прибавляя суффикс **-ид** к латинскому корню более электроотрицательного элемента, а название электроположительного элемента, принятое в русском языке, ставится в родительном падеже. Например, F<sub>2</sub>O — фторид кислорода, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — оксид хлора(VII).

Названия соединений, в которых встречаются связи —Э—Э—, образуются аналогичным образом, но с добавлением префикса **пер-**, например пероксид водорода H—O—O—H. Соединения, содержащие связь —N—N—, называют пернитридами, —S—S— — персульфидами, а —C—C— — перкарбидами. Практически все органические соединения представляют собой производные перкарбидов.

## 14.4. Общая характеристика элементов *d*-блока

Блок *d*-элементов состоит только из элементов-металлов. Электронная конфигурация валентного слоя имеет общую формулу  $(n-1)d^bns^a$ . Величина *a* может принимать значения 1 и 2 (у палладия *a* = 0), величина *b* — от 1 до 10. Для всех *d*-элементов  $3 \leq a + b \leq 12$  (минимальное значение *a* + *b* для элементов IIВ-группы, максимальное — для элементов IVВ-группы).



У элементов *d*-блока заполняется не внешний подуровень *ns*, как у элементов *s*-блока, или *np*, как у элементов *p*-блока, а предвнешний подуровень  $(n - 1)d$ . Это приводит к тому, что по мере увеличения порядкового номера свойства элементов *d*-блока в пределах одного периода изменяются не так резко, как это наблюдается для элементов *s*- и *p*-блоков.

Валентные орбитали у *d*-элементов представлены одной *ns*-орбиталью, тремя *np*-орбиталями и пятью  $(n - 1)d$ -орбиталями.

Соединения *d*-элементов, как правило, легко вступают в окислительно-восстановительные реакции, так как большинство *d*-элементов имеют по две и более сопоставимых по устойчивости степени окисления (табл. 14.2).

Таблица 14.2

Степени окисления биологически важных *d*-элементов в соединениях

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Mo	Hg
+2	+2	+2	+2	+1	+2	+1	+1	+2	+1
+3	+3	+3	+3	+2	+4	+2	+2	+3	+2
+4	+6	+4	+6	+3		+3	+3	+4	
+5		+6						+5	
		+7						+6	

Оксиды и гидроксиды, соответствующие низшим степеням окисления, обладают свойствами слабых оснований, а соответствующие высшим степеням окисления — свойствами кислот. Для промежуточных степеней окисления часто характерны амфотерные свойства. Например, для хрома гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  — основание, гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  проявляет амфотерные свойства, соединения хрома(VI)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — кислоты. Соли хрома(III)  $\text{Cr}^{3+}$  подвергаются выраженному гидролизу, а хроматы и дихроматы не гидролизуются. Аналогично для марганца: соли  $\text{Mn}^{2+}$  гидролизуются, так как  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  — слабое основание, а соли  $\text{MnO}_4^-$  не гидролизуются, так как  $\text{HMnO}_4$  — сильная кислота (сильнее хромовой). Стоит отметить, что высшие оксиды и соответствующие им гидроксиды у *d*- и *p*-элементов с одинаковым номером группы (например, VIA и VIB; VIIA и VIIB) достаточно близки по свойствам ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HMnO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ ). Таким образом, соединениям *d*-элементов свойственны разнообразные кислотно-основные реакции.

Практически все *d*-элементы образуют многочисленные комплексы, выступая в качестве атомов-комплексообразователей. Атомы в неустой-



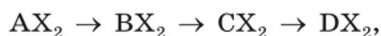
чивых степенях окисления могут быть стабилизированы за счёт образования комплексных соединений.

Катионы *d*-элементов образуют большое число малорастворимых в воде соединений: гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, цианиды и др. Хлориды, сульфаты и нитраты *d*-элементов, как правило, хорошо растворимы в воде. Образование в пищеварительном тракте нерастворимых солей может быть причиной снижения всасывания биогенных микроэлементов и естественным механизмом детоксикации при поступлении ионов-токсикантов (комплексобразование в большинстве случаев оказывает противоположное действие).

Большинство соединений *d*-элементов имеет окраску.

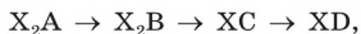
### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций в соответствии со схемой:



где A, B, C, D — катионы биогенных металлов, X — анион.

2. Составьте уравнения реакций обмена в соответствии со схемой:



где A, B, C, D — анионы, содержащие только биогенные элементы, X — катион.

### ЗАДАЧИ

1. В 175 г оксида  $XO_2$  масса кислорода на 87,5 г меньше массы элемента X. Установите, какой элемент образовал оксид.

2. Удалением воды из 346 г 10%-ного раствора селенита натрия (аналог сульфита) получили 52,6 г кристаллогидрата, а из такой же массы раствора селената натрия (аналог сульфата) с такой же массовой долей соли — 67,53 г кристаллогидрата. Установите состав обоих кристаллогидратов.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

1. Фтор входит в состав вещества зубной эмали  $Ca_5(PO_4)_3F$ . Фторид натрия добавляют во многие зубные пасты и используют в различных лекарственных формах (таблетки, раствор, лак) для профилактики кариеса. Можно ли на основании перечисленных фактов отнести фтор к биогенным элементам? (*Подготовьтесь аргументировать свою точку зрения во время обсуждения в классе.*)

2. В организме человека содержащие никель ферменты не найдены. Описаны многочисленные эксперименты на лабораторных животных и наблюдения за сельскохозяйственными животными, подтверждающие стимулирующее влияние никеля на многие метаболические процессы, в частности на кроветворение, репродуктивную функцию. Отмечено, что дефицит никеля у животных вызывает повышенное выделение из организма железа и кальция, а также дефицит цинка. Считают, что никель принимает участие в стабилизации пространственного строения ДНК, РНК и, возможно, некоторых белков. Можно ли

на основании перечисленных фактов отнести никель к биогенным элементам? (Подготовьтесь аргументировать свою точку зрения во время обсуждения в классе.)

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. К органогенам относится

- 1) сера                      2) натрий                      3) железо                      4) хлор

2. К элементам электролитного фона относится

- 1) азот                      2) фосфор                      3) медь                      4) магний

3. К биогенным для человека элементам **не относится**

- 1) селен                      2) иод                      3) ванадий                      4) кобальт

4. Установите соответствие между парой элементов и блоком элементов.

**Пара элементов**

- А) сера и азот  
Б) марганец и селен  
В) магний и железо  
Г) натрий и иод

**Блок элементов**

- 1) *s* и *p*  
2) только *p*  
3) *d* и *p*  
4) *s* и *d*  
5) только *s*

5. Элементы *p*-блока

- 1) образуют бинарные соединения с *s*-элементами  
2) образуют бинарные соединения с *d*-элементами  
3) не образуют бинарные соединения между собой  
4) имеют постоянные степени окисления

5) принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях в растворе

- 6) имеют конфигурацию валентного слоя  $np^m$ , где  $1 \geq m \geq 6$

## § 15. Водород и кислород

Водород и кислород относятся к разным блокам элементов: водород — *s*-элемент, первый элемент периодической системы химических элементов, кислород — *p*-элемент, располагающийся в VIA-группе 2-го периода. Однако мы рассматриваем водород и кислород в одном параграфе в силу их исключительной важности для химии всех остальных соединений.

Кислород занимает особое место среди всех элементов. Это объясняется тем, что кислород — второй по электроотрицательности элемент, уступающий только фтору, и самый распространённый элемент на Земле. Благодаря сочетанию этих двух факторов кислород обуславливает степень окисленности практически всех элементов в земной коре. Кислород представляет собой важнейшую составную часть воздуха (объёмная доля 20,9 %; массовая доля 23,2 %).

Кислород образует важнейшее вещество биосферы Земли — воду. Вода — универсальный растворитель. По отношению к воде оксиды



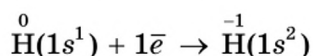
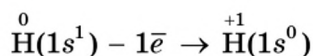
и некоторые другие вещества классифицируют на кислотные, основные и амфотерные. Таким образом, именно кислород служит тем элементом, вокруг которого в большинстве случаев строится концепция химических свойств практически всех остальных элементов.

По отношению к кислороду и воде — важнейшим компонентам окружающей среды — мы различаем вещества неустойчивые, относительно устойчивые, т. е. подвергающиеся в той или иной степени коррозии, и коррозионно-устойчивые. По поведению многих веществ по отношению к воде мы судим о многих фундаментальных свойствах веществ (кислоты и основания, способность к гидролизу и т. д.).

Водород образует соединений больше, чем любой другой элемент.

## 15.1. Водород

Электронная конфигурация атома водорода  $1s^1$ . В соединениях существует в степени окисления +1 и -1:



В водных растворах катион водорода  $\text{H}^+$  всегда гидратирован (ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). В степени окисления +1 атомы водорода входят в состав воды, всех кислот, оснований, кислых солей. Степень окисления -1 характерна только для гидридов.

Водород образует простое вещество  $\text{H}_2$ . Это самый лёгкий из всех газов, бесцветный, без запаха и вкуса, с температурами плавления и кипения  $-259,2^\circ\text{C}$  и  $-252,9^\circ\text{C}$  соответственно. Среди всех газов водород характеризуется самой высокой теплопроводностью (в 7,3 раза больше теплопроводности воздуха) и наибольшей скоростью диффузии.

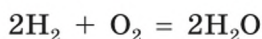
Водород незначительно растворяется в воде: в 100 г воды растворяется всего 2,15 мл водорода (н. у.). Водород растворяется в некоторых металлах. Палладий и ванадий поглощают водород при комнатной температуре. Наибольшую поглощающую способность имеет палладий (в одном объёме этого металла растворяется до 850 объёмов водорода). Остальные металлы поглощают водород при нагревании. Растворённый в металлах водород находится в атомарном состоянии, поэтому мелкодисперсные платину и никель применяют в органическом синтезе в качестве катализаторов реакций гидрирования—дегидрирования.

Водород наиболее распространённый элемент во Вселенной. Считают, что в составе холодных звёзд водород находится в виде двухатомных молекул, а в составе горячих звёзд ( $t > 5000^\circ\text{C}$ ) водород атомизирован.

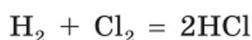


Небольшое количество водорода выделяется из земной коры в результате вулканических процессов. В земной атмосфере водорода очень мало, вблизи поверхности Земли его объёмная доля составляет  $5 \cdot 10^{-5} \%$ . Содержание водорода незначительно повышается по мере удаления от поверхности, что свидетельствует о постоянной потере водорода нашей планетой. В верхнем слое атмосферы (ионосфере) часть водорода находится в атомизированном и ионизированном состоянии  $H^+$ ,  $H_2^+$ . Наличие таких форм обусловлено действием космических лучей.

Для водорода характерна окислительно-восстановительная двойственность. В роли восстановителя он выступает в реакциях с неметаллами и сложными веществами. Смесь водорода с кислородом («гремучий газ») при поджигании взрывается:

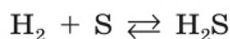


Водород реагирует с галогенами при разных условиях. С фтором водород взаимодействует уже начиная с температуры  $-250^\circ C$  даже в темноте; с хлором — при комнатной температуре на свету. Для промышленного получения хлороводорода реакцию проводят в регулируемом режиме, сжигая водород в тёмной камере в атмосфере хлора:

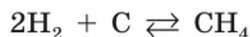


Реакции водорода с бромом и иодом обратимы и протекают при повышенной температуре ( $400\text{—}500^\circ C$ ).

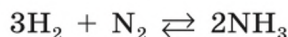
Взаимодействие водорода с серой — обратимый процесс; при температуре около  $200^\circ C$  (водород пропускают через расплавленную серу) образуется преимущественно сероводород, при более высокой температуре идёт заметное разложение сероводорода:



Взаимодействие водорода с графитом — обратимый процесс, протекающий со значительной скоростью только в присутствии платинового катализатора. Синтез метана проходит при повышенном давлении и  $600^\circ C$  (при более высокой температуре преобладает обратное направление процесса):

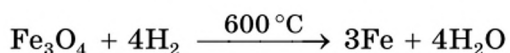
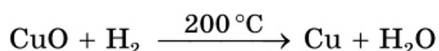
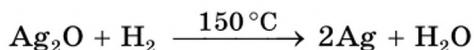


Реакция водорода с азотом протекает достаточно быстро только при  $500^\circ C$  и в присутствии катализатора; для смещения равновесия используют повышение давления ( $20\text{—}30$  МПа):



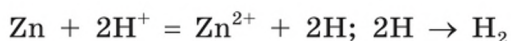
Мировое производство аммиака по этой реакции превышает 100 млн т в год.

Водород служит восстановителем и по отношению к сложным веществам. Он может восстанавливать не очень активные металлы из их оксидов, например:



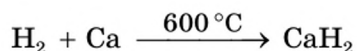
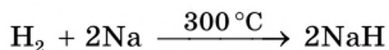
Хром и более активные металлы водородом из соединений не восстанавливаются.

Атомарный водород значительно более активный восстановитель по сравнению с молекулярным, он образуется в первый момент при действии кислот на активные металлы, например соляной кислоты на цинк:



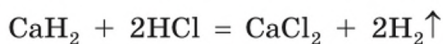
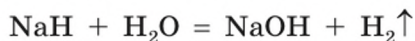
Атомарный водород существует недолго: период полупревращения рекомбинации  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  при обычных условиях равен примерно 0,3 с. Сильные восстановительные свойства водорода в момент выделения (*in statu nascendi*) используют в органическом синтезе, например для восстановления нитрогруппы в аминогруппу.

Окислительные свойства водорода выявляются в реакциях с активными металлами. При нагревании он реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами, образуя *гидриды*, например:



Составьте уравнения реакций образования гидридов лития и бария.

Гидриды активно реагируют с водой и кислотами, например:



Взаимодействие гидридов металлов с водой и кислотами называют гидролизом, хотя, в отличие от всех других реакций гидролиза, они — окислительно-восстановительные.

Составьте уравнения реакций гидролиза: 1) гидрида калия в разбавленной серной кислоте; 2) гидрида стронция в воде.



## 15.2. Кислород. Характеристика элемента и простых веществ

Кислород — первый элемент VIA-группы, в которую входят также сера, селен, теллур и полоний.

Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии  $[\text{He}]2s^22p^4$ , что соответствует наличию на внешнем уровне двух пар спаренных электронов и двух неспаренных электронов. Для достижения устойчивой конфигурации  $[\text{He}]2s^22p^6$  атом кислорода должен принять два электрона, в результате чего образуется ион  $\text{O}^{2-}$ . Однако соединения, в которых существовал бы такой ион, реально не существуют: химическая связь в оксидах даже наименее электроотрицательных элементов имеет достаточно выраженный ковалентный характер. Например, в оксиде натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  эффективный заряд на атоме кислорода составляет всего  $-0,81$ , а в оксиде кальция  $\text{CaO}$  только  $-0,42$  (вместо  $-2$  в случае существования иона  $\text{O}^{2-}$ ). В любом случае при образовании химической связи между атомом кислорода и каким-либо иным атомом, кроме фтора, электронная плотность обобществлённой электронной пары смещается в сторону атома кислорода, что отвечает степени окисления кислорода  $-2$ .

Соединения, содержащие кислород в степени окисления  $-2$ , наиболее устойчивы; к ним относятся все природные кислородсодержащие соединения и подавляющее большинство искусственно получаемых соединений.

При образовании гомоядерной связи Э—Э степень окисления элемента снижается на единицу по абсолютной величине. Кислород образует соединения — *пероксиды*, в которых имеется связь  $\text{O—O}$ ; они содержат кислород в степени окисления  $-1$ .

Только в соединениях с фтором кислород имеет положительные степени окисления. К ним относятся фториды  $\text{OF}_2$  (степень окисления кислорода  $+2$ ) и  $\text{O}_2\text{F}_2$  (степень окисления кислорода  $+1$ , так как молекула содержит гомоядерную связь  $\text{O—O}$ ).

Кислород образует два простых вещества: устойчивый диоксиген  $\text{O}_2$ , который чаще называют просто кислородом, и относительно неустойчивый озон  $\text{O}_3$ . Простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, называют *аллотропными модификациями*.

Термин «аллотропия», означающий существование одного и того же элемента в виде двух или более простых веществ, произошёл от греческих слов *allos* — другой и *tropos* — свойство. Для встречающихся в природе элементов известно свыше 400 простых веществ.

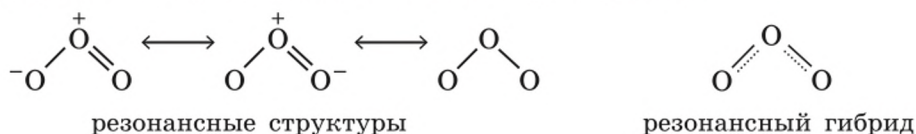
Диоксиген и озон представляют собой аллотропные модификации.

Кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса; температура плавления равна  $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $-183\text{ }^\circ\text{C}$ . Жидкий



кислород имеет слегка голубоватый цвет. В 100 г воды растворяется 4,89 мл кислорода (н. у.).

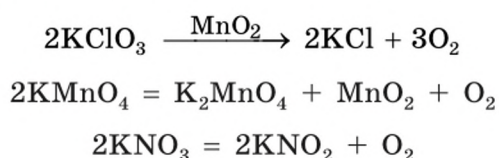
Молекула озона имеет угловую форму с валентным углом  $116,5^\circ$ . Длины связей в ней равны 128 пм, что соответствует промежуточному значению между длинами связей  $\text{O}-\text{O}$  и  $\text{O}=\text{O}$ . Строение молекулы озона передаётся тремя резонансными структурами:



В резонансном гибриде связи между атомами кислорода полуторные.

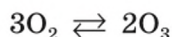
Молекула озона, в отличие от молекулы кислорода, слабополярна. Это обуславливает более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с диоксигеном: температура плавления равна  $-192,7^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $-111,9^\circ\text{C}$ . Озон лучше растворяется в воде: при нормальных условиях в 100 г воды растворяется 59,9 мл озона. В твёрдом состоянии озон представляет собой кристаллы тёмно-фиолетового цвета, в жидком состоянии имеет тёмно-синий цвет. Газообразный озон светло-синего цвета, с запахом, напоминающим запах хлора.

В лаборатории кислород чаще всего получают термическим разложением кислородсодержащих солей, например:



В промышленности технический кислород получают фракционной перегонкой воздуха, чистый кислород — электролизом воды.

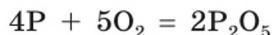
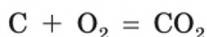
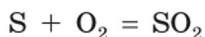
В лабораторных условиях озон получают из диоксида по реакции, уравнение которой



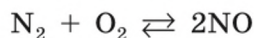
Этот процесс протекает в озонаторах, в которых используют переменный ток высокого напряжения. Озон можно также получить при ультрафиолетовом облучении кислорода при повышенной температуре и в присутствии катализатора, например оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ . Озон образуется в атмосфере при грозовых разрядах.

При обычных условиях кислород не обладает высокой химической активностью. При комнатной температуре в отсутствие катализаторов он реагирует только с наиболее активными металлами (щелочными и щелочноземельными), а также с белым фосфором. При повышенной температуре, а в некоторых случаях в присутствии катализаторов кис-

лород реагирует со многими простыми веществами. Он образует оксиды в реакциях со многими неметаллами, например:

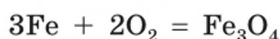
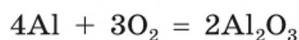
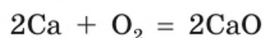


С азотом кислород реагирует обратимо при очень высоких температурах, возникающих в электрических разрядах (2000—3000 °С):

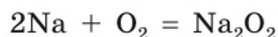


С галогенами и благородными газами кислород непосредственно не взаимодействует.

Кислород реагирует и с большинством металлов (кроме благородных), образуя оксиды:

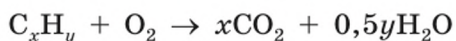


В реакции с натрием образуется пероксид:



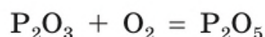
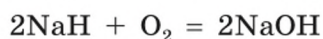
Оксиды хлора, брома, иода, ксенона и благородных металлов получают только косвенно. В настоящее время неизвестны соединения кислорода с гелием, неоном и аргоном.

В кислороде горят практически все органические вещества:



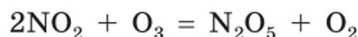
Многие реакции окисления с помощью кислорода протекают с выделением большого количества теплоты и световой энергии. Такие процессы называют *горением*. Окисление в чистом кислороде происходит намного активнее, чем на воздухе. Горение простых и сложных веществ начинается после достижения температуры воспламенения, которая колеблется в широких пределах (например, для белого фосфора — 35—60 °С, для красного фосфора —  $\approx$  250 °С), после этого реакция протекает самопроизвольно с выделением теплоты.

Кислород окисляет также многие сложные неорганические вещества, например:

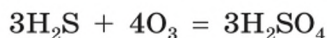
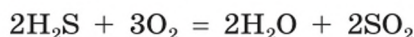


В присутствии влаги кислород медленно окисляет многие вещества уже при комнатной температуре. К таким процессам медленного окисления относятся процессы гниения и разложения растительных и животных остатков, ржавление железа и др.

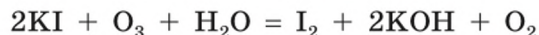
Озон более сильный окислитель, чем кислород. Он реагирует с бóльшим, чем кислород, числом веществ, окисляя их при более мягких условиях. Во многих случаях окисление озоном проходит до более высоких степеней окисления атомов-восстановителей. Например, озон, в отличие от кислорода, окисляет оксид азота(IV):



Кислород окисляет сероводород до элементарной серы или оксида серы(IV) в зависимости от условий, а озон — до серной кислоты:



Для обнаружения озона используют иодид калия:

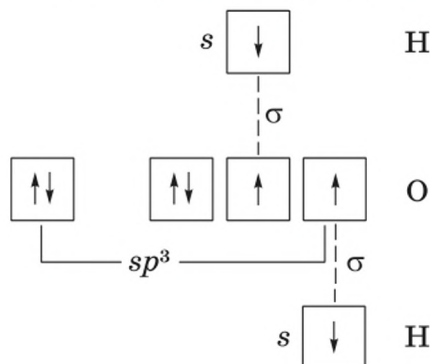


На воздухе с большой концентрацией озона влажная иодкрахмальная бумага (полоска бумаги, пропитанная раствором иодида калия и крахмала) синеет.

### 15.3. Вода и пероксид водорода

Важнейшее соединение водорода и кислорода — вода.

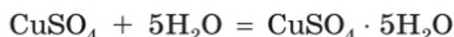
Рассмотрим строение молекулы воды. Орбитали атома кислорода в молекуле воды находятся в  $sp^3$ -гибридизации. Две гибридные  $sp^3$ -орбитали атома кислорода не принимают участия в образовании связи. Каждая из двух оставшихся гибридных  $sp^3$ -орбиталей перекрывается с  $s$ -орбиталями двух атомов водорода, образуя две  $\sigma$ -связи:





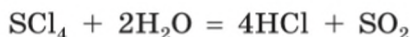
Расположение орбиталей в атоме кислорода тетраэдрическое, но в двух из четырёх вершин находятся связывающие электроны, а в двух — несвязывающие, поэтому молекула воды уголковая, валентный угол  $\text{H—O—H}$  равен  $104,5^\circ$ . При сложении векторов дипольных моментов двух связей  $\text{H—O}$ , ориентированных в пространстве нелинейно, компенсации диполей не происходит, поэтому молекула воды полярна.

Вода реагирует с некоторыми оксидами, со щелочными и щелочно-земельными металлами, с магнием при нагревании, с алюминием после снятия защитной плёнки. Вода со многими солями образует кристаллогидраты, например:



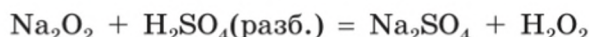
Составьте уравнение реакции образования железного купороса — гептагидрата сульфата железа(II).

Вода принимает участие в реакциях ионного гидролиза (гидролиза солей) и ковалентного гидролиза, например:



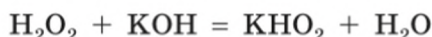
Вода разлагается электролитически или же нагреванием до высокой температуры (при давлении 100 кПа и температуре  $1015^\circ\text{C}$  только 0,034 % молекул воды подвергается разложению, а при повышении температуры до  $2483^\circ\text{C}$  — 11,1 %).

Водород и кислород образуют также пероксид водорода (перекись водорода)  $\text{H—O—O—H}$ , в котором степень окисления кислорода равна  $-1$ . Получают пероксид водорода по реакции, протекающей при пониженной температуре:



Пероксид водорода — вязкая бесцветная жидкость, в толстом слое имеющая бледно-синий цвет. Температура плавления равна  $-0,46^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $150^\circ\text{C}$  (с разложением). Плотность пероксида водорода равна 1,5 г/мл, с водой смешивается в любых соотношениях.

Пероксид водорода — вещество с выраженной окислительно-восстановительной двойственностью за счёт промежуточной степени окисления кислорода, обладающее свойствами слабой кислоты. В растворах щелочей пероксид водорода образует соли, которые называют гидропероксидами:



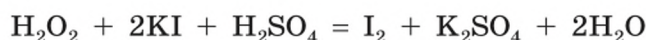
Окислительно-восстановительные превращения с участием пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  приведены в общем виде в таблице 15.1.

Таблица 15.1

Полуреакции пероксида водорода в кислой и щелочной среде

Кислая среда	Щелочная среда
Пероксид водорода — окислитель: $\overset{-1}{\text{O}} + 1\bar{e} \rightarrow \overset{-2}{\text{O}}$	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 3\text{OH}^-$
Пероксид водорода — восстановитель: $\overset{-1}{\text{O}} - 1\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{O}}$	
$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

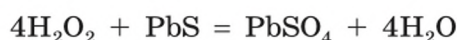
Приведём примеры окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода. Пероксид водорода — окислитель:  
в кислой среде:



в щелочной среде:



в нейтральной среде:



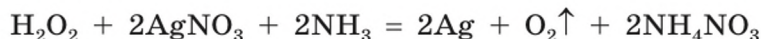
Последняя реакция используется при реставрации старых картин, почерневших из-за взаимодействия соединений свинца, входящих в пигменты художественных красок, с сероводородом ( $\text{PbS}$  — чёрный,  $\text{PbSO}_4$  — белый).

Пероксид водорода — восстановитель:

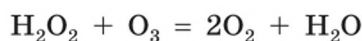
в кислой среде:



в щелочной среде:



в нейтральной среде:



В кислой среде для пероксида водорода более характерны окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные.

Пероксид водорода — довольно неустойчивое вещество вследствие диспропорционирования:





## УПРАЖНЕНИЕ

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

- 1)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_3$  (нейтральная среда)  $\rightarrow \text{Mn(VII)}$ ;
- 2)  $\text{MnSO}_4 + \text{O}_3$  (нейтральная среда)  $\rightarrow \text{Mn(VII)}$ .

## ЗАДАЧИ

1. При пропускании водорода над раскалённым оксидом меди(II) масса твёрдого вещества уменьшилась на 4,8 г. Чему равен объём водорода (н. у.), вступившего в реакцию?

2. Гидрид натрия массой 2,4 г поместили в 40 г 15%-ного раствора сульфата магния. Рассчитайте состав раствора в массовых долях.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

В четырёх цилиндрах находятся газы: воздух, озонированный кислород, водород и кислород. Как можно с помощью химических реакций идентифицировать содержимое цилиндров? Запишите уравнения реакций в тетради. (*Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.*)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Вода проявляет окислительные свойства в реакции

- |   |  |
|---|--|
| 1) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ | 3) $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$ |
| 2) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$      | 4) $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$   |

2. Водород проявляет восстановительные свойства в реакции

- |              |                 |            |             |
|--------------|-----------------|------------|-------------|
| 1) с натрием | 2) со стронцием | 3) с серой | 4) с литием |
|--------------|-----------------|------------|-------------|

3. Верны ли следующие суждения о кислороде?

А. Кислород получают в лаборатории разложением пероксида водорода в присутствии оксида марганца(IV).

Б. Кислород восстанавливается щелочными и щелочноземельными металлами.

- |                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| 1) верно только А | 3) верны оба суждения   |
| 2) верно только Б | 4) оба суждения неверны |
4. Установите соответствие между названием вещества и его свойствами.

**Название вещества**

- А) кислород
- Б) водород
- В) вода
- Г) пероксид водорода

**Свойство вещества**

- 1) образует кристаллогидраты
- 2) разлагается при нагревании
- 3) восстанавливает оксиды активных металлов
- 4) образует пероксиды в реакциях с активными металлами
- 5) образует гидриды в реакциях с активными металлами
- 6) не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств

5. Водород

- 1) в 14,5 раза легче воздуха
- 2) без цвета, без запаха, хорошо растворяется в воде

- 3) восстанавливается оксидом меди(II)
- 4) восстанавливает хлор
- 5) вступает в реакцию с кислородом
- 6) получают разложением пероксида водорода

## ПРОЕКТ

Скорость разложения пероксида водорода.

*Рекомендации.* Сравните степень разложения пероксида водорода в растворе (аптечный препарат) при разных способах хранения (температура, защита от света и др.).

## § 16. Галогены

### 16.1. Общая характеристика и физические свойства

Элементы VIIA-группы — фтор, хлор, бром, иод и астат — называют *галогенами*.

Электронная конфигурация валентного уровня галогенов в основном состоянии  $ns^2np^5$ . Для завершения валентного уровня их атомам не хватает одного электрона, поэтому для всех галогенов характерна степень окисления  $-1$ . Фтор наиболее электроотрицательный элемент и в соединениях существует исключительно в степени окисления  $-1$ . Остальные галогены в соединениях с более электроотрицательными элементами имеют и положительные степени окисления. Например, хлор проявляет положительные степени окисления в соединениях с фтором, кислородом и азотом.

Фтор и хлор широко распространённые в природе элементы, бром и иод менее распространённые. Астат — искусственно полученный элемент, не имеющий стабильных изотопов. Его содержание в земной коре чрезвычайно мало: по оценкам, оно составляет около 70 мг в слое земной коры толщиной 1,6 км. Максимальная масса астата, которая была доступна для химических исследований, равнялась  $2 \cdot 10^{-9}$  г, поэтому астат относительно малоизученный элемент. По этим причинам астат не имеет применения. В дальнейшем мы будем рассматривать только фтор, хлор, бром и иод.

Галогены образуют двухатомные молекулы:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ . Длина связи между атомами в молекулах галогенов закономерно увеличивается от фтора к иоду:  $l(F-F) = 142$  пм,  $l(Cl-Cl) = 200$  пм,  $l(Br-Br) = 229$  пм,  $l(I-I) = 267$  пм. Наиболее прочную молекулу имеет хлор: для разрыва связи  $Cl-Cl$  необходимо затратить 243 кДж/моль (для  $F_2$  — 159 кДж/моль; для  $Br_2$  — 199 кДж/моль; для  $I_2$  — 151 кДж/моль).



Наиболее важные физические свойства галогенов приведены в таблице 16.1.

Таблица 16.1

Физические свойства простых веществ,  
образованных элементами VIIA-группы

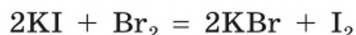
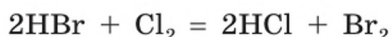
Свойство	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Внешний вид при обычных условиях	Светло-жёлтый газ с сильным запахом	Жёлто-зелёный газ с резким удушающим запахом	Тёмно-красная летучая тяжёлая жидкость	Фиолетово-чёрные кристаллы с металлическим блеском
Растворимость в 100 г воды (н. у.)	Реагирует	461 мл	4,22 г	16 мг
Температура плавления, °C	−220	−101	−7	113,5
Температура кипения, °C	−183	−34	59	184
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,52 (для жидкости)	2,03 (для жидкости)	3,12 (для жидкости)	4,93

Галогены хорошо растворяются в неполярных растворителях (четырёххлористый углерод, бензол). Для иода характерна возгонка (переход из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое). Иод хорошо растворяется в водно-спиртовых смесях (раствор иода, применяемый как антисептическое средство) и в растворе иодида калия (раствор Люголя).

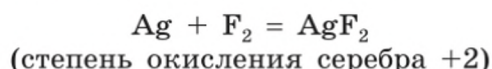
## 16.2. Химические свойства простых веществ

Галогены в свободном виде очень активные вещества, поэтому в природе существуют только в виде соединений.

Окислительная способность галогенов убывает от фтора к иоду. Более активный галоген вытесняет менее активный из галогеноводорода или его соли, например:



Фтор вступает в реакцию практически со всеми простыми веществами (за исключением лёгких благородных газов), причём часто не требуется создания особых условий, а в некоторых случаях реакция протекает со взрывом. В реакциях с металлами, включая золото и платину, образуются фториды, причём металлы часто окисляются до степеней окисления, недостижимых в реакциях с другими галогенами, например:



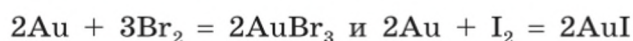
На холоду на поверхности никеля в присутствии фтора образуется тонкая и очень прочная плёнка фторида никеля, защищающая его от дальнейшего окисления. На этом свойстве никеля основано хранение и транспортировка фтора.

Остальные галогены также окисляют большинство простых веществ, однако по мере увеличения порядкового номера активность заметно уменьшается, что проявляется следующим образом:

1. Уменьшается число веществ, с которыми реагирует данный галоген. Например, бром и иод, в отличие от фтора и хлора, не окисляют платину; иод не окисляет серу.

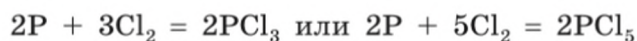
2. Часто возникает необходимость в создании особых условий. Например, хлор реагирует с большинством металлов только во влажном состоянии, что позволяет его транспортировать в стальных баллонах и цистернах. Если реакция фтора с водородом даже на холоду сопровождается взрывом, то бром с водородом реагирует только при повышенной температуре.

3. Окисление веществ менее активными галогенами происходит часто до более низких степеней окисления. Сравните:

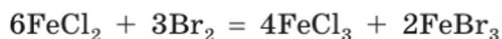
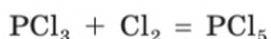


Хлор окисляет железо и хром до соединений железа(III) и хрома(III) (хром — при высокой температуре, превышающей 1000 °C).

Реакции с неметаллами приведём на примере хлора. В некоторых случаях образуются разные продукты в зависимости от температурного режима реакции, аллотропных модификаций реагентов, соотношения количеств веществ:



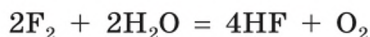
Галогены реагируют также со сложными веществами, окисляя атомы элементов в промежуточных степенях окисления, например:





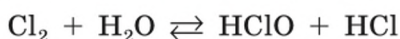
Составьте уравнение реакции между иодидом железа и хлором.

Фтор активно реагирует с водой, окисляя её:



В ходе этой реакции кислород выделяется в атомарном виде, поэтому реально в реакционной смеси присутствуют также вещества, которые образуются при взаимодействии атомарного кислорода с исходными веществами и продуктами реакции, а именно: пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$ , фториды кислорода  $\text{OF}_2$  и  $\text{O}_2\text{F}_2$ .

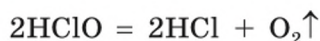
Хлор в холодной воде обратимо диспропорционирует по реакции:



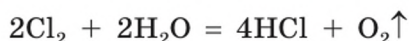
В обычных условиях равновесие сильно смещено влево.

При растворении брома и иода в воде концентрация продуктов диспропорционирования настолько мала, что ею можно пренебречь. Раствор хлора в воде называют хлорной водой, а брома — бромной водой.

Один из продуктов диспропорционирования хлора — хлорноватистая кислота — неустойчивое соединение, разлагающееся на свету или при незначительном нагревании:

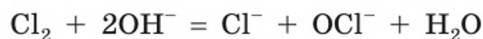


За счёт постоянного удаления кислорода из реакционной смеси равновесие диспропорционирования хлора смещается вправо, и по истечении некоторого времени раствор хлора превращается в раствор хлороводорода в соответствии с суммарным уравнением



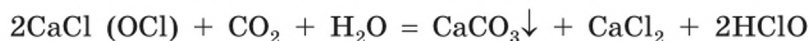
Хлорноватистая кислота, существующая только в водном растворе с массовой долей не более 20 %, представляет собой сильный окислитель. При её разложении образуется атомарный кислород — также сильный окислитель. Именно поэтому водный раствор хлора обладает бактерицидным и отбеливающим действием. Хлор используют для обеззараживания воды на станциях водоподготовки. Лакмусовая бумажка, помещённая в свежеприготовленную хлорную воду, обесцвечивается.

Диспропорционирование галогенов протекает практически необратимо в растворах щелочей, так как при этом связываются катионы водорода  $\text{H}^+$ . При пропускании хлора через холодный раствор щёлочи образуются две соли — хлорид и гипохлорит:



Широко применяют в качестве дезинфицирующего средства смешанную кальциевую соль хлороводородной и хлорноватистой кислот — хлорную известь  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (хлорка).

Хлорноватистая кислота очень слабая, слабее угольной. Она вытесняется из солей согласно реакции



Характерный запах хлорной извести обусловлен небольшими количествами хлорноватистой кислоты, выделяющейся при взаимодействии гипохлорита с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Хлорная известь долго не хранится, потому что постоянно разлагается в соответствии с приведённым уравнением реакции.

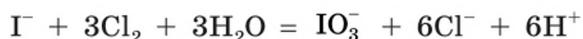
При пропускании хлора через горячий раствор щёлочи образуются хлорат и хлорид:



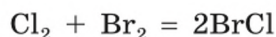
Иод значительно уступает по окислительной способности другим галогенам, для него характерны и восстановительные свойства.

Составьте уравнение реакции окисления иода горячей азотной кислотой (продукты  $\text{I}(+5)$  и  $\text{N}(+4)$ ).

Бромид-ионы в водном растворе под действием избытка хлора окисляются до брома, в то время как иодид-ионы — до иодат-иона:

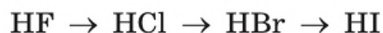


Галогены могут вступать в реакции между собой, при этом атом более электроотрицательного галогена выступает в роли окислителя, а менее электроотрицательного — в роли восстановителя, например:



### 16.3. Химические свойства галогеноводородов

Все галогены образуют *галогеноводороды*. В ряду



длина связи закономерно увеличивается, а энергия, необходимая для разрыва связи, уменьшается. Таким образом, фтороводород наиболее термически стабилен, а иодоводород — наименее. Некоторые параметры связи галогеноводородов приведены в таблице 2.2 (см. § 2).

При нормальных условиях фтороводород  $\text{HF}$  — жидкость (температура кипения  $19,5^\circ\text{C}$ ), остальные галогеноводороды — газы. Все галогеноводороды имеют резкий, раздражающий запах. Фтороводород

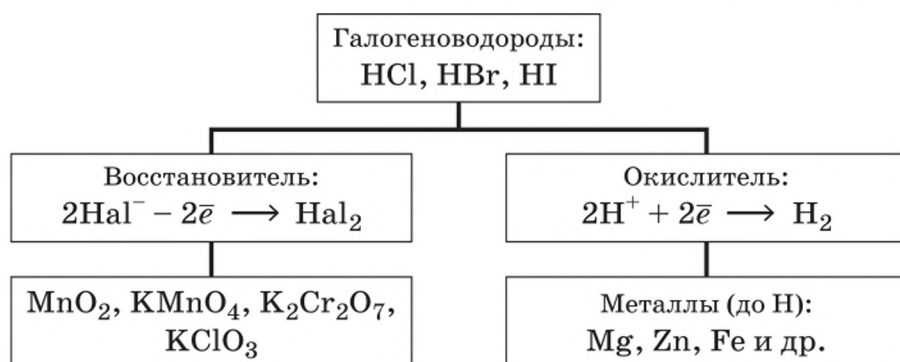


в воде растворяется неограниченно, остальные галогеноводороды растворяются очень хорошо: массовые доли их в насыщенных растворах (н. у.) составляют:  $w(\text{HCl}) = 45,1 \%$ ;  $w(\text{HBr}) = 68,8 \%$ ;  $w(\text{HI}) = 70,0 \%$ . Водные растворы галогеноводородов представляют собой кислоты (фтороводородная кислота слабая, остальные сильные). Водный раствор фтороводорода называют плавиковой кислотой, а хлороводорода — соляной кислотой.

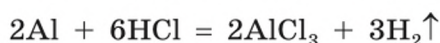
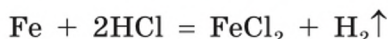
Все галогеноводороды, за исключением фтороводорода, обладают окислительно-восстановительной двойственностью (схема 16.1).

Схема 16.1

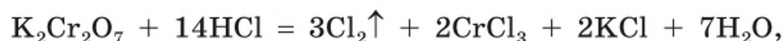
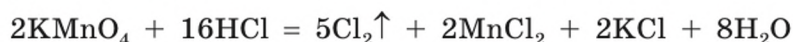
Окислительно-восстановительная двойственность галогеноводородов



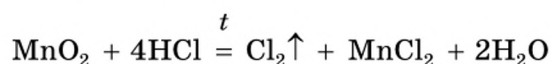
Как видно из схемы 16.1, в галогеноводородных кислотах окислителем может быть только катион водорода  $\text{H}^+$ :



Восстановительные свойства соляной кислоты используются для получения хлора в лабораторных условиях. Концентрированная соляная кислота реагирует при обычных условиях с перманганатом калия и дихроматом калия:



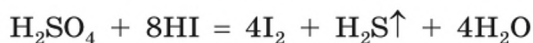
а с оксидом марганца(IV) при нагревании:



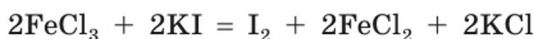
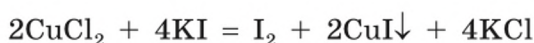
Восстановительные свойства возрастают в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  ( $\text{F}^-$  окисляется только электрическим током на аноде, химическими веществами не окисляется). С приведёнными выше окислителями (пер-

манганат калия  $\text{KMnO}_4$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , оксид марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ ) вступают в реакции и бромоводород, и иодоводород.

Концентрированная серная кислота не окисляет хлороводород, но окисляет бромоводород и иодоводород:

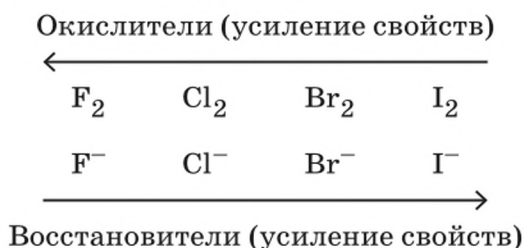


Это подтверждает, что бромоводород  $\text{HBr}$  и иодоводород  $\text{HI}$  более сильные восстановители, чем хлороводород  $\text{HCl}$ , причём иодоводород сильнее. Обратите внимание на то, что иодоводород восстанавливает  $\text{S}(+6)$  до  $\text{S}(-2)$ , в то время как бромоводород только до  $\text{S}(+4)$ . Кроме того, иодид-ион восстанавливает  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ :

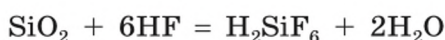


Составьте уравнения реакций иодоводорода: 1) с гидроксидом железа(III); 2) с гидроксидом меди(II). Примите во внимание, что это не реакции нейтрализации, а окислительно-восстановительные реакции.

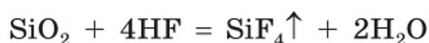
Окислительная способность простых веществ и восстановительная способность образующихся из них анионов подчиняются общей закономерности: чем сильнее окислитель, тем слабее образующийся из него восстановитель:



Фтороводородная кислота обладает очень интересным свойством: она растворяет стекло, при этом образуется гексафторкремниевая кислота:



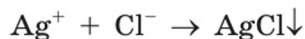
В упрощённом виде эту реакцию записывают с образованием фторида кремния:



Для обнаружения галогенид-ионов используют реакции осаждения. Хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ , бромид-ион  $\text{Br}^-$  и иодид-ион  $\text{I}^-$  образуют осадки с ни-



тратом серебра: хлорид серебра  $\text{AgCl}$  (белый), бромид серебра  $\text{AgBr}$  (светло-жёлтый), иодид серебра  $\text{AgI}$  (лимонно-жёлтый). Например:



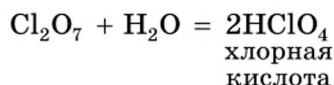
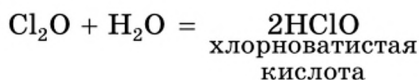
Фторид-ион  $\text{F}^-$  образует осадок с солями кальция, но не осаждается нитратом серебра:



Для обнаружения бромид-ионов  $\text{Br}^-$  и иодид-ионов  $\text{I}^-$  используют также их способность к окислению хлорной водой с последующей экстракцией в органический растворитель, например в хлороформ или бензол. Бром окрашивает слой растворителя в жёлто-коричневый, а иод — в фиолетовый цвет. При избытке хлорной воды иод окисляется до иодат-иона и фиолетовая окраска исчезает.

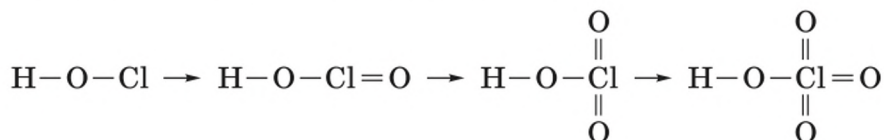
## 16.4. Кислородсодержащие соединения галогенов

Все галогены, кроме фтора, образуют оксиды. Оксиды галогенов получают только косвенно. Оксид хлора(I) и оксид хлора(VII) — кислотные оксиды, образующие при взаимодействии с водой кислородсодержащие кислоты хлора:



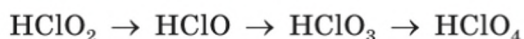
Кислородсодержащие кислоты хлора, как и оксиды хлора, неустойчивы. Хлорноватистая  $\text{HClO}$ , хлористая  $\text{HClO}_2$  и хлорноватая  $\text{HClO}_3$  кислоты в свободном виде не получены, они существуют только в водных растворах. Особенно неустойчива хлористая кислота. Хлорная кислота выделена в свободном виде, однако она постепенно разлагается на оксид хлора(VII) и воду, при небольшом нагревании и в присутствии примесей хлорная кислота может взорваться; растворы с массовой долей хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  70 % и ниже безопасны.

В ряду кислородсодержащих кислот хлора



по мере увеличения числа атомов кислорода, связанных только с атомом хлора, связь Н—О становится всё более полярной, что приводит к увеличению силы кислот в этом же ряду. Как уже отмечалось, хлорноватистая кислота вытесняется из солей угольной кислотой, следовательно, она — слабый электролит. Хлористая кислота — электролит средней силы, она сильнее, чем фтороводородная, сернистая и фосфорная кислоты. Хлорноватая и хлорная кислоты — сильные кислоты, причём хлорная кислота — одна из самых сильных кислот.

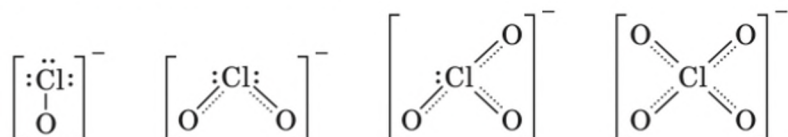
Термическая устойчивость кислот увеличивается, а их окислительная способность уменьшается в ряду



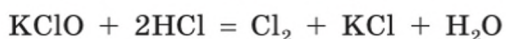
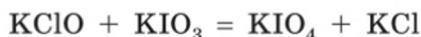
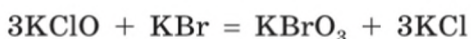
Стабильность анионов увеличивается в ряду



за счёт делокализации  $\pi$ -связей:



Перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$  имеет тетраэдрическую структуру, поэтому водные растворы перхлоратов окислительными свойствами не обладают, в то время как гипохлорит-ион очень сильный окислитель. Например:

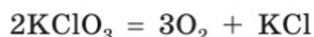


Сильными окислительными свойствами обладают также хлориты. Гипохлориты и хлориты щелочных металлов используют как отбеливающие и дезинфицирующие средства.

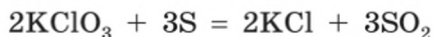
При обычной температуре окислительные свойства хлоратов проявляются только в кислой среде, например:



Из хлоратов наиболее известен хлорат калия  $\text{KClO}_3$  — бертолетова соль. При нагревании бертолетовой соли в присутствии катализатора (оксида марганца(IV)  $\text{MnO}_2$ ) выделяется кислород:



В твёрдом виде хлораты при нагревании реагируют со многими восстановителями, например:





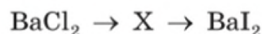
Напишите уравнения реакций хлората калия: 1) с фосфором; 2) с магнием.

Хлорат калия используется для изготовления спичек, а также в пиротехнике.

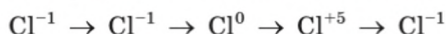
Бром и иод также образуют кислородсодержащие кислоты. Свойства их в целом аналогичны кислотам хлора.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления элементов, в соответствии со схемой

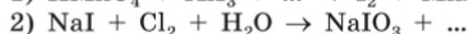
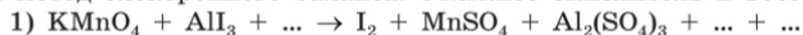


2. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой



3. Смешали два раствора: перманганата калия и бромоводорода. Через образовавшийся раствор пропустили газообразный хлор. К вновь полученному раствору добавили избыток раствора аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровали, а затем обработали разбавленной серной кислотой. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель:



### ЗАДАЧИ

1. К 730 г 30%-ной соляной кислоты добавили 117,6 г дихромата калия. Вычислите массовые доли всех веществ (кроме воды), оставшихся в растворе после удаления всего хлора.

2. К 38,4 г 30%-ной иодоводородной кислоты добавили 8,7 г оксида марганца(IV). Вычислите массу алюминия, который может вступить в реакцию с выделившимся иодом.

3. Через 574 г 20%-ного раствора нитрата серебра пропустили 12,32 л хлороводорода (н. у.). Вычислите массу 25%-ного раствора хлорида бария, который нужно добавить к раствору для полного осаждения ионов серебра.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

1. В трёх цилиндрах находятся хлороводород, водород и хлор. Как можно узнать, где какой газ находится: 1) только по физическим свойствам; 2) только по химическим свойствам? Запишите ответ в тетради. (*Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.*)

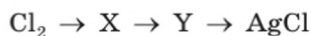
2. В трёх пробирках находятся хлорид калия, хлорат калия, бромид калия. Как можно узнать, где какое вещество находится? Запишите ответ в тетради. (*Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.*)

3. В трёх полиэтиленовых бутылках находятся соляная кислота, плавиковая кислота и водный раствор пероксида водорода. Как можно узнать, где какое вещество находится? Запишите ответ в тетради. (*Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.*)

4. Предложите метод разделения смеси, состоящей из хлорида натрия, иода и фторида кальция. Запишите ответ в тетради. (Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.)

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

- В лабораторных условиях хлороводород получают
  - сжиганием водорода в хлоре
  - электролизом водных растворов хлоридов
  - нагреванием твёрдого хлорида натрия с концентрированной серной кислотой
  - действием разбавленной серной кислоты на хлорид калия
- Пропускание хлора через холодную щёлочь сопровождается образованием
  - хлората и хлорида
  - гипохлорита и хлората
  - только хлората
  - гипохлорита и хлорида
- В схеме превращений



веществами X и Y являются

- хлорат калия
  - иодид серебра
  - бромид калия
  - хлорид меди(I)
  - хлорид калия
4. Установите соответствие между веществом и реагентом, с которым оно может взаимодействовать.

Вещество	Реагент
А) фтороводород	1) бромоводород
Б) хлороводород	2) серная кислота (конц.)
В) хлорид натрия	3) оксид кремния(IV)
Г) хлор	4) перманганат калия

5. Соляная кислота вступает в реакцию

- с хлоратом калия
- с карбонатом калия
- с нитратом серебра
- с серебром
- с нитратом аммония
- с сульфатом аммония

## § 17. Сера

### 17.1. Характеристика элемента

Сера находится в VIA-группе 3-го периода периодической системы химических элементов.

Строение внешнего энергетического уровня атома серы —  $3s^2 3p^4$  сходно со строением внешнего энергетического уровня атома кислорода. Однако на третьем энергетическом уровне имеется  $3d$ -подуровень,



который у серы вакантен. За счёт распаривания электронов на этот подуровень сера имеет больше валентных возможностей.

В соединениях с более электроотрицательными элементами сера проявляет положительные степени окисления (+1, +2, +4, +6). В соединениях с менее электроотрицательными элементами сера имеет отрицательные степени окисления (-2, -1). Бинарные соединения серы, в которых она проявляет степень окисления -2, называют *сульфидами* (например, сульфид фосфора  $P_4S_{10}$ , сульфид кремния  $SiS_2$ , сульфиды металлов).

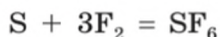
Сера достаточно распространённый элемент в земной коре (13-е место среди всех элементов). Сера образует сульфидные и сульфатные минералы. Наиболее распространены пирит  $FeS_2$  и халькопирит  $CuFeS_2$ , на их долю приходится  $\approx 80\%$  всех сульфидов. Достаточно широко встречаются также сульфиды свинца и цинка. Все они чрезвычайно мало растворимы в воде. К сульфатным минералам относятся также малорастворимые соли:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипс),  $CaSO_4$  (ангидрит),  $BaSO_4$  (барит) и др. Растворимые сульфатные минералы представлены  $MgSO_4 \cdot H_2O$  (кизерит) и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (мирабилит). Сера встречается в природе и в самородном состоянии.

## 17.2. Простое вещество

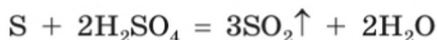
Сера — жёлтое кристаллическое вещество, плотность которого равна  $2,7 \text{ г/см}^3$ . Кристаллы серы в воде тонут, а мелкоизмельчённый порошок плавает на поверхности воды. Такое явление называют *флотацией*. Температура плавления серы —  $119^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $445^\circ\text{C}$ . Сера образует несколько аллотропных модификаций, наиболее важны *ромбическая* ( $\alpha$ -сера) и *моноклинная* ( $\beta$ -сера). Обе модификации имеют молекулярную кристаллическую решётку, в узлах которой находятся циклические молекулы  $S_8$ ; однако аллотропные модификации различаются взаимным расположением молекул. До  $95,5^\circ\text{C}$  устойчива ромбическая модификация, а выше этой температуры моноклинная. Переход из одной модификации в другую происходит постепенно, поэтому можно, например, получить при комнатной температуре моноклинную серу, которая с течением времени превратится в ромбическую модификацию.

Сера представляет собой малореакционное при обычной температуре вещество, но достаточно активное при повышенных температурах. Она образует бинарные соединения с большинством металлов и неметаллов. Сера не вступает непосредственно в реакции с азотом, иодом, благородными газами и некоторыми благородными металлами (золото, платина). С веществами, образованными более электроотрицательными

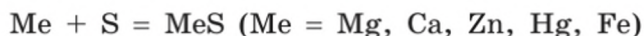
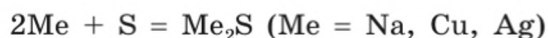
элементами (фтором  $F_2$ , кислородом  $O_2$ , хлором  $Cl_2$ , бромом  $Br_2$ ), сера реагирует как восстановитель, например:



Сера окисляется кипящей концентрированной серной кислотой до оксида серы(IV), а кипящей концентрированной азотной кислотой до серной кислоты:

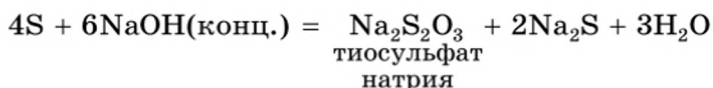


С веществами, образованными менее электроотрицательными элементами, сера, проявляя свойства окислителя, образует сульфиды. Например:



Все сульфиды, кроме сульфида ртути  $HgS$ , образуются при нагревании. Сульфид ртути образуется при комнатной температуре, поэтому эту реакцию часто используют для обезвреживания ртути (демеркуризации), разлившейся в небольшом количестве, например из разбитого медицинского термометра.

В растворах щелочей сера диспропорционирует по реакции



Этот процесс иногда представляют упрощённо, показывая в качестве продуктов сульфит натрия  $Na_2SO_3$  и сульфид натрия  $Na_2S$ .

### 17.3. Сероводород и сульфиды

Сероводород — одно из важнейших соединений серы. Это бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц; температура плавления —  $-86^\circ C$ ; температура кипения —  $-60^\circ C$ ; в 100 г воды растворяется 467 мл сероводорода (н. у.). Раствор сероводорода в воде часто называют в лабораторной практике сероводородной водой.

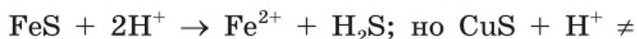
Водный раствор сероводорода — сероводородная кислота. Эта кислота очень слабая, концентрация ионов водорода в растворе очень



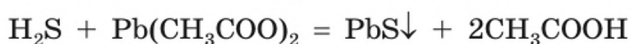
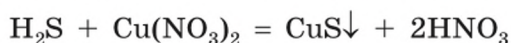
низкая, поэтому  $\text{H}_2\text{S}$  в водных растворах окислительными свойствами практически не обладает. Металлы, не реагирующие с холодной водой, т. е. от магния до свинца, с водным раствором сероводорода не реагируют.

Сероводородная кислота не вступает в реакции с оксидами металлов, не реагирующими с водой, но окрашивает лакмус в красный цвет.

Сероводород, как двухосновная кислота, образует кислые и средние соли. Кислые соли известны только для щелочных металлов, кислые соли магния и щелочноземельных металлов существуют только в водных растворах. Для остальных металлов известны только средние сульфиды. Сульфид алюминия полностью гидролизует в присутствии следов воды. Большинство сульфидов нерастворимы в воде, а некоторые не растворяются и в кислотах, анионы которых не обладают окислительными свойствами. К примеру, сульфид железа(II) и сульфид цинка растворяются в соляной кислоте, а сульфиды свинца и меди нет:

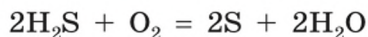


Сероводород осаждает некоторые сульфиды металлов из растворов их солей, в частности меди, свинца и серебра:



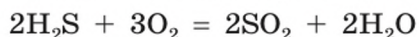
Образование чёрного осадка сульфида свинца  $\text{PbS}$  служит качественной реакцией на сероводород и его растворимые соли. Некоторые сульфиды, например алюминия, хрома, железа, цинка, сероводородом не осаждаются.

Сероводород — сильный восстановитель. В водном растворе он постепенно окисляется кислородом воздуха:

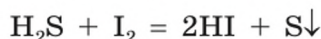


Сероводород содержится в месторождениях природного газа и нефти как сопутствующее вещество, в вулканических газах, водах многих минеральных источников, лечебных грязях. Места естественного выхода сероводорода на поверхность земли можно заметить по пожелтению почвы, обусловленному образованием серы в результате медленного окисления сероводорода. В местах затухающей вулканической деятельности скапливается самородная сера.

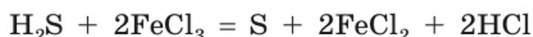
Такая же реакция протекает при горении сероводорода в условиях недостатка кислорода. При достаточном количестве кислорода горение сопровождается образованием оксида серы(IV):



Сероводород окисляется галогенами:



Окисляют сероводород и многие сложные вещества: концентрированная азотная кислота, дихромат калия, перманганат калия, соли железа  $\text{Fe}^{3+}$  и др., например:



Составьте уравнение реакции окисления сероводорода (до серы) раствором пероксида водорода.

Сероводород — сильный яд.

## 17.4. Соединения серы со степенью окисления +4

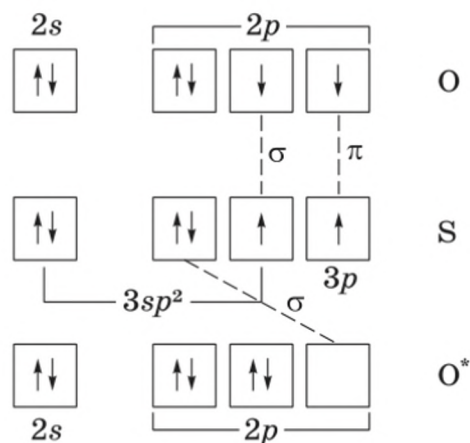
Рассмотрим строение молекулы оксида серы(IV). Атомы кислорода и серы имеют в основном состоянии на внешнем уровне по две пары спаренных электронов и по два неспаренных электрона. Один из атомов кислорода подвергается возбуждению, при этом за счёт спаривания электронов одна  $p$ -орбиталь становится вакантной:



Орбитали в атоме серы подвергаются  $sp^2$ -гибридизации, в которую вовлечены одна  $3p$ -орбиталь с парой электронов и одна  $3p$ -орбиталь с неспаренным электроном. Невозбуждённый атом кислорода образует  $\sigma$ -связь с атомом серы путём перекрывания своей  $p$ -орбитали, содержащей неспаренный электрон, с гибридной орбиталью атома серы, содержащей неспаренный электрон с противоположным спином. Этот же атом кислорода образует  $\pi$ -связь с атомом серы за счёт перекрывания негибридизованных  $p$ -орбиталей. Обе связи образуются по обменному механизму. Возбуждённый атом кислорода принимает на освободившуюся  $p$ -орбиталь электронную пару атома серы с гибридной орбитали, т. е. образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Таким образом, атом серы образует всего три связи: двойную с одним атомом кислорода, обе по обменному меха-



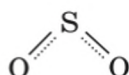
низму, и одинарную с другим атомом кислорода по донорно-акцепторному механизму:



Однако электроны  $\pi$ -связи не локализованы между ядрами двух определённых атомов, как это показано в формулах граничных (резонансных) структур:



Ни одна из граничных структур не передаёт истинного распределения электронной плотности в молекуле  $\text{SO}_2$ . Как было показано в курсе органической химии, для разрешения этого противоречия используют понятие резонансного гибрида, в котором произведено усреднение резонансных структур:



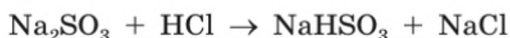
Оксид серы(IV) называют также сернистым газом. Это бесцветный газ с резким запахом, вызывающим приступы удушья. Температура плавления оксида серы —  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; температура кипения —  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В 100 г воды растворяется 7,98 л оксида серы(IV) (н. у.). Водный раствор  $\text{SO}_2$  — полигидрат оксида серы(IV)  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (упрощённо — сернистая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) — средняя кислота по первой ступени и слабая кислота по второй ступени.

Как двухосновная кислота, она образует два ряда солей: кислые и средние. Гидросульфиты известны только для щелочных металлов, например  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ . Сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов растворимы в воде; растворы сульфитов имеют щелочную реакцию среды, а гидросульфитов — слабокислую. Сульфиты остальных металлов или нерастворимы в воде, или не получены. В растворе мо-

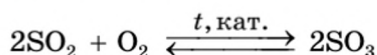
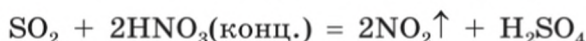
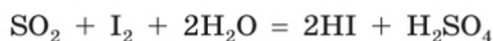
гут находиться катионы магния и щелочноземельных металлов в присутствии гидросульфит-ионов. При попытке выделить гидросульфиты состава  $\text{Me}(\text{HSO}_3)_2$  из раствора они разлагаются, поэтому считают, что такие соли, как  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , существуют только в водном растворе.

Составьте уравнение реакции, протекающей при пропускании оксида серы(IV) через водный раствор сульфита натрия.

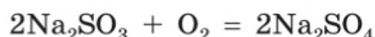
Гидросульфит-ион и оксид серы(IV) вытесняются из солей более сильными кислотами:



Оксид серы(IV) — вещество с двойственной окислительно-восстановительной природой и преобладающей восстановительной функцией, то же можно сказать и о сульфитах:



Сульфиты легко окисляются кислородом во влажном воздухе или в растворах:



Составьте уравнения реакций, протекающих в водном растворе между следующими веществами: 1) сульфитом аммония и перманганатом калия — образуются S(+6) и Mn(+4); 2) сульфитом калия и пероксидом водорода.

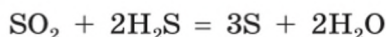
При нагревании ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ) сульфиты диспропорционируют:



При кипячении растворов сульфитов с элементарной серой образуются соли тиосерной кислоты, тиосульфаты:

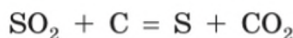


Как окислитель, оксид серы(IV) реагирует с сероводородом при комнатной температуре в присутствии каталитических следов воды:

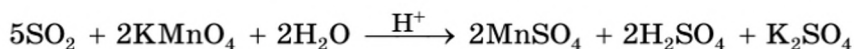
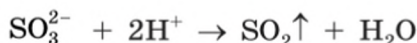




При высокой температуре оксид серы(IV) окисляет углерод (в виде кокса):



Качественной реакцией на сульфиты служит образование при действии сильных кислот (соляной, разбавленной серной) оксида серы(IV) — газа с резким запахом, обесцвечивающего подкисленный раствор перманганата калия и вызывающего помутнение известковой воды:



Оксид серы(IV) и соли сернистой кислоты используют в качестве пищевых добавок как консерванты, предотвращающие микробиологическую порчу продуктов. Для того чтобы дольше сохранить овощи и фрукты, их обрабатывают оксидом серы(IV) (E220). Средние и кислые соли сернистой кислоты — сульфит натрия (E221), гидросульфит натрия (E222), сульфит калия (E225), сульфит кальция (E226), гидросульфит кальция (E227), гидросульфит калия (E228) — обладают свойствами консервантов и антиоксидантов и применяются для стабилизации многих продуктов: сушёных и замороженных овощей и фруктов, вяленой рыбы, колбасных изделий, вин, пива и безалкогольных напитков. Сульфиты используют для отбеливания картофеля в составе сухих завтраков. Сульфит кальция применяют для отбеливания сахара. Отбеливающие свойства сульфитов используют и при изготовлении бумаги.

## 17.5. Соединения серы со степенью окисления +6

В степени окисления +6 сера образует оксид, серную кислоту и её соли — *сульфаты*. Щелочные металлы и аммиак образуют также гидросульфаты.

**Оксид серы(VI)** — белое вещество с температурой плавления 16,8 °С и температурой кипения 44,7 °С. Оксид серы(VI) разлагается в температурном интервале от 400 до 700 °С:



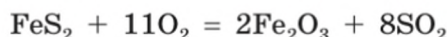
Оксид серы(VI) активно реагирует с водой, образуя серную кислоту. Раствор оксида серы(VI) в концентрированной серной кислоте называют *олеумом*.

**Серная кислота** — бесцветная, тяжёлая ( $\rho = 1,86$  г/мл), сиропообразная жидкость, имеющая температуру плавления  $10,4^\circ\text{C}$ ; смешивается с водой в любых соотношениях. Кипит при температуре около  $300^\circ\text{C}$  с разложением.

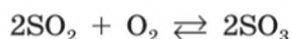
Серная кислота — одно из ключевых веществ химического синтеза и производится в очень больших количествах.

Синтез серной кислоты состоит из следующих стадий:

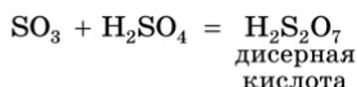
1. Получение оксида серы(IV)  $\text{SO}_2$  сжиганием серы или сероводорода либо обжигом пирита:



2. Каталитическое окисление оксида серы(IV)  $\text{SO}_2$  контактным способом (катализатор — оксид ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$ ):



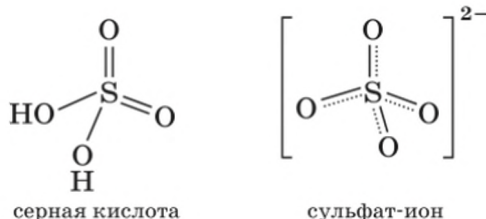
3. Получение олеума растворением оксида серы(VI)  $\text{SO}_3$  в концентрированной серной кислоте:



4. Получение серной кислоты добавлением воды к олеуму:



Серная кислота — умеренно сильный окислитель. Серная кислота в концентрированном растворе более сильный окислитель, чем в разбавленном. Это объясняется строением молекулы серной кислоты и сульфат-иона:



Молекула серной кислоты представляет собой искажённый тетраэдр: длина одинарной связи  $\text{S}-\text{O}$  равна 154 пм, а двойной  $\text{S}=\text{O}$  — 143 пм; валентный угол между двойными связями равен  $119^\circ$ , а между одинарными —  $104^\circ$ . В сульфат-ионе за счёт делокализации  $\pi$ -связей все четыре связи между атомами серы и кислорода становятся одинаковыми, промежуточными по длине между одинарными и двойными (149 пм), а угол между ними равен тетраэдрическому —  $109,5^\circ$ . Таким образом, сульфат-ион имеет геометрию правильного тетраэдра. Структуры с формой правильного тетраэдра кинетически инертны.



В концентрированном растворе серная кислота существует преимущественно в неионизированной, молекулярной форме, что обуславливает окислительные свойства серы(VI). В разбавленном растворе и в растворах солей серной кислоты существует преимущественно ионизированная, инертная форма: сульфат-ион.

Поскольку в разбавленных растворах серной кислоты окислителем служит только катион водорода  $H^+$ , она реагирует только с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода, при этом выделяется водород.

Концентрированная серная кислота окисляет и металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов и правее водорода, такие как медь, серебро, ртуть (при незначительном нагревании).

Превращения серной кислоты с примерами реакций приведены в таблице 17.1.

Таблица 17.1

Окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты

Разбавленная серная кислота $H_2SO_4$	Концентрированная серная кислота $H_2SO_4$
$H^+ + 1e^- \rightarrow \overset{0}{H}$	$\overset{+6}{S} + 2e^- \rightarrow \overset{+4}{S}; \overset{+6}{S} + 8e^- \rightarrow \overset{-2}{S}$
$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$ $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$	$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ $4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

Концентрированная серная кислота не реагирует на холоду с некоторыми активными металлами (алюминием, железом, хромом). Такое явление называют пассивированием. При нагревании пассивирование снимается:



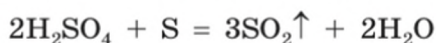
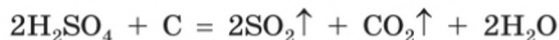
Ещё раз проанализируем ранее приведённые закономерности:

1) более сильный окислитель — концентрированная серная кислота — более глубоко окисляет железо (до  $Fe^{3+}$ ) по сравнению с менее сильным окислителем — разбавленной серной кислотой, которая окисляет железо до  $Fe^{2+}$ ;

2) более сильный восстановитель — цинк — более глубоко восстанавливает серную кислоту по сравнению с железом, соответственно до сероводорода  $H_2S$  ( $\overset{-2}{S}$ ) и оксида серы(IV)  $SO_2$  ( $\overset{+4}{S}$ ).

Составьте уравнение реакции окисления серебра концентрированной серной кислотой при нагревании.

Окисляет концентрированная серная кислота и некоторые неметаллы (при нагревании), например графит и серу:

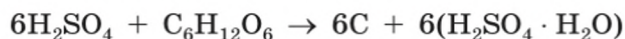


Составьте уравнение реакции окисления фосфора концентрированной серной кислотой при нагревании (образуются  $\overset{+5}{\text{P}}$  и  $\overset{+4}{\text{S}}$ ).

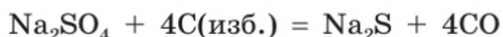
Концентрированная серная кислота реагирует со многими сложными веществами:



Концентрированная серная кислота обладает водоотнимающими свойствами, многие органические вещества в ней обугливаются, например:

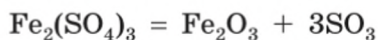


Окислительные свойства сульфатов могут проявляться только в расплавах, например при температуре около 1000 °С протекает реакция



Соли серной кислоты находят самое разнообразное применение, которое большей частью обусловлено свойствами катиона и относительной инертностью сульфат-ионов. Некоторые сульфаты переходных металлов называют купоросами ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — медный купорос,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — железный купорос), додекагидраты двойных сульфатов однозарядного ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и трёхзарядного ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) катионов называют квасцами, например  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — алюмокалиевые квасцы.

Сульфаты щелочных металлов термически устойчивы и кипят без разложения. Сульфаты остальных металлов разлагаются при нагревании. Если разложение проходит при сравнительно низкой температуре, образуется оксид металла и оксид серы(VI), например сульфат железа(III) начинает разлагаться при 500 °С:

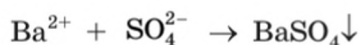


Разложение, начинающееся при более высокой температуре, сопровождается образованием оксида металла, оксида серы(IV) и кислорода, например сульфат алюминия начинает разлагаться при 800 °С:





Качественная реакция на серную кислоту и растворимые сульфаты — образование белого кристаллического осадка при добавлении растворимых солей бария:



Для обнаружения серосодержащих анионов применяют реакции, сопровождающиеся образованием осадка, газа или изменением цвета раствора перманганата калия (табл. 17.2)

Таблица 17.2

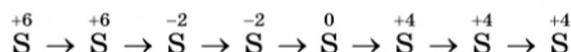
Основные аналитические реакции, применяющиеся для обнаружения серосодержащих анионов

Анионы	Реактивы (водные растворы)		
	HCl	BaCl <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )
Сульфид-ион	Выделяется газ, обесцвечивающий перманганат калия KMnO <sub>4</sub> и не вызывающий помутнение известковой воды	Осадок не образуется	Обесцвечивает
Сульфит-ион	Выделяется газ, обесцвечивающий перманганат калия KMnO <sub>4</sub> и вызывающий помутнение известковой воды	Образуется белый осадок, растворяющийся в соляной кислоте	Обесцвечивает
Сульфат-ион	Нет изменений	Образуется белый осадок, не растворяющийся в соляной кислоте	Не обесцвечивает

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме:  
гидросульфит → сульфид → сернистый газ → сера → сульфид → гидросульфид

2. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме:



3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса:  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Mn(IV)}; \text{S(0)}$ . Укажите окислитель и восстановитель.

## ЗАДАЧИ

1. Сероводород объемом 5,6 л (н. у.) сожгли в избытке кислорода, продукты горения полностью поглотили с помощью 140 г 20%-ного раствора гидрок-

сида калия. Установите состав образовавшейся соли и вычислите её массовую долю.

2. Оксид серы(IV) объёмом 7,84 л (н. у.) каталитически окислили до оксида серы(VI) с выходом 80 %. Образовавшийся оксид поглотили с помощью 200 г 19,6% -ного раствора серной кислоты. К полученному раствору добавили 0,1 моль хлорида бария. Вычислите массовые доли кислот во вновь образовавшемся растворе.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

1. Сульфат бария — нерастворимая в воде, кислотах и щелочах соль. Предложите способ перевода ионов бария  $Ba^{2+}$  из сульфата бария в раствор. Запишите уравнение реакции в тетради и объясните его с термодинамических позиций. (Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.)

2. Какие девять соединений серы можно получить, имея в распоряжении только иодид калия, концентрированную серную кислоту и воду? Выбор процессов и катализаторов не ограничен. (Класс делится на группы, и каждая группа самостоятельно отвечает на вопрос. Результаты оценивает преподаватель.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

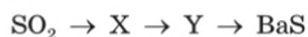
1. Сера окисляется под действием

- 1) кислорода    2) стронция    3) азота    4) иода

2. Разбавленная серная кислота реагирует с каждым из двух веществ

- 1) медь, гидроксид железа(II)  
2) железо, гидроксид меди(II)  
3) сульфид железа(II), нитрат меди(II)  
4) карбонат железа(II), сульфид меди(II)

3. В схеме превращений



веществами X и Y являются

- 1) сернистая кислота    4) сульфит натрия  
2) сероводород    5) сульфат бария  
3) хлорид серы(II)

4. Установите соответствие между веществом и формулой реагента, с которым оно может взаимодействовать.

**Вещество**

- А) сульфид железа(II)  
Б) сера  
В) серная кислота (разб.)  
Г) сернистая кислота

**Реагент**

- 1) Ag  
2)  $BaSO_3$   
3) CuS  
4)  $H_2O$   
5)  $NH_4Cl$   
6) HCl



## 5. Сероводород

- 1) газ с характерным запахом
- 2) растворяется в воде лучше, чем хлороводород
- 3) слабый электролит
- 4) реагирует с сульфатом железа(II)
- 5) реагирует с сульфатом железа(III)
- 6) получают термическим разложением сульфидов малоактивных металлов

## § 18. Азот и фосфор

### 18.1. Общая характеристика элементов

В VA-группу входят важнейшие биогенные элементы — азот и фосфор.

Азот и фосфор — достаточно распространённые элементы, в земной коре азот занимает 17-е место, а фосфор — 12-е. Азот — основной компонент атмосферы. Большинство соединений азота растворимо в воде и термически неустойчиво, поэтому азотсодержащих минералов практически не существует. Исключения составляют чилийская ( $\text{NaNO}_3$ ) и индийская ( $\text{KNO}_3$ ) селитра. В настоящее время их запасы истощены и практического значения не имеют. В связанном виде азот находится преимущественно в биомассе, а также в её остатках. Массовая доля связанного азота в нефти достигает 1,5 %, а в каменном угле — 2,5 %. Фосфор в природе встречается только в виде соединений: *апатитов*  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (фторид-ион  $\text{F}^-$  может быть замещён на хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  или гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ ) и *фосфоритов*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$  (возможно разное соотношение между фосфатом и карбонатом, а также замещение части карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  на фторид-ионы  $\text{F}^-$  или гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ ). Апатиты имеют магматическое происхождение, т. е. они образовались в период формирования земной коры, а фосфориты образовались в результате отмирания живых существ.

Электронная конфигурация внешнего уровня атомов элементов VA-группы  $ns^2np^3$ . У атома азота  $[\text{He}]2s^22p^3$  отсутствует вакантный подуровень, близкий по энергии к валентному уровню, поэтому его  $2s^2$ -электроны при образовании связей с атомами других элементов не распариваются. Таким образом, азот может образовать максимум три связи по обменному механизму и ещё одну связь по донорно-акцепторному механизму. Соединений типа  $\text{NX}_5$  не существует. Валентные орбитали атома азота могут находиться в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации.

В отличие от азота у фосфора существует возможность распаривания  $3s^2$ -электронов. В атоме фосфора ( $[\text{Ne}]3s^23p^3$ ) имеется близкий по энергии  $3d$ -подуровень, поэтому при возбуждении возникает конфигурация с пятью неспаренными электронами:  $[\text{Ne}]3s^13p^33d^1$ . Фосфор образует фториды  $\text{PF}_3$  и  $\text{PF}_5$ .

Минимальная степень окисления элементов VA-группы равна  $-3$  (с менее электроотрицательными атомами), максимальная —  $+5$  (с более электроотрицательными атомами). Азот проявляет положительные степени окисления от  $+1$  до  $+5$  в соединениях с фтором и кислородом, например оксид азота(I)  $\text{N}_2\text{O}$ , оксид азота(II)  $\text{NO}$ , фторид азота(III)  $\text{NF}_3$ , димер оксида азота(IV)  $\text{N}_2\text{O}_4$ , азотная кислота  $\text{HNO}_3$ . В соединениях с остальными элементами азот имеет отрицательные степени окисления от  $-3$  до  $-1$ , например аммиак  $\text{NH}_3$ , гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Бинарные соединения азота, в которых его степень окисления равна  $-3$ , называют *нитридами*, например нитрид хлора  $\text{Cl}_3\text{N}$ , нитрид кальция  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . Известны также соединения, в молекулах которых находятся несколько атомов азота, различающихся степенью окисления, как, например, в нитрате аммония.

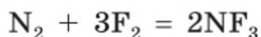
В соединениях с водородом, кремнием и металлами степень окисления фосфора равна  $-3$ , например фосфин  $\text{PH}_3$ , фосфид бария  $\text{Ba}_3\text{P}_2$ . В других соединениях степень окисления фосфора положительна, например  $+1$  в фосфорноватистой кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и её солях;  $+3$  в оксиде  $\text{P}_2\text{O}_3$ , фосфористой кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и её солях, в галогенидах типа хлорида  $\text{PCl}_3$ ;  $+5$  в оксиде  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в фосфорной кислоте и фосфатах, в галогенидах типа хлорида  $\text{PCl}_5$ .

## 18.2. Физические и химические свойства азота

Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса;  $t_{\text{пл}} = -210^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$ . В 100 г воды растворяется 2,35 мл азота (н. у.). Азот растворяется в воде хуже, чем кислород.

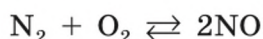
Азот образует очень прочную двухатомную молекулу, в которой атомы соединены тройной связью  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Большая прочность молекулы обуславливает высокую инертность азота как простого вещества при обычных условиях (большей инертностью обладают только простые вещества элементов VIIIA-группы — благородные газы). Молекулярный азот непосредственно вступает в реакцию с очень небольшим кругом веществ, преимущественно простых.

Восстановительные свойства азота проявляются только в реакциях с фтором и кислородом. Реакция с фтором протекает в искровом разряде:





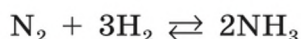
В реакции с кислородом образуется только оксид азота(II):



Это единственная эндотермическая реакция с участием молекулярного кислорода. Равновесие сильно смещено влево, т. е. в сторону простых веществ. Реакция протекает только при очень высоких температурах (2000—3000 °С) с незначительным выходом (несколько процентов). В естественных условиях элементарный синтез оксида азота(II) происходит в атмосфере при грозовых разрядах. Существует и антропогенный путь образования этого соединения. По современным оценкам, ежегодно около  $8 \cdot 10^7$  т азота переводится в оксид азота(II), а затем и в другие азотсодержащие соединения за счёт высокотемпературных процессов, важную роль среди которых играют двигатели внутреннего сгорания. Повышение концентрации оксида азота(IV) в воздухе больших городов обусловлено увеличением количества автомобилей.

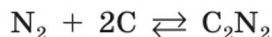
В реакциях со всеми остальными веществами азот — окислитель. Азот не реагирует непосредственно с хлором, бромом и иодом, а также с серой.

Взаимодействие азота с водородом — единственный в настоящее время экономически выгодный промышленный процесс фиксации атмосферного азота. Синтез аммиака из водорода и азота согласно реакции



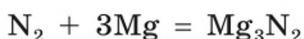
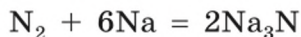
представляет собой экзотермический процесс, поэтому смещению равновесия в сторону образования продуктов способствует уменьшение температуры и повышение давления. Однако процесс в реальных условиях проводят при повышенных температурах ( $\approx 500$  °С), поскольку при низких температурах молекулы азота чрезвычайно инертны. Реакция синтеза аммиака с достаточной скоростью протекает только в присутствии катализатора — железа, активированного оксидами алюминия, калия и кальция. Синтез аммиака — основа синтеза многих азотных удобрений.

В реакции азота с графитом, также осуществимой только в электрическом разряде, образуется дициан:



Эту реакцию рассматривают как одну из пребиотических реакций, т. е. таких реакций, в результате которых зародилась жизнь на нашей планете.

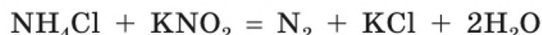
Азот при повышенных температурах окисляет многие лёгкие металлы, переводя их в нитриды:



При комнатной температуре влажный азот реагирует только с литием, образуя нитрид:



Лабораторный способ получения азота основан на реакции



(к горячему раствору соли аммония приливают раствор нитрита).

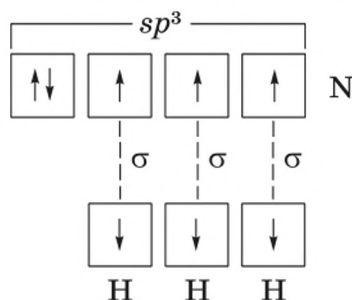
В промышленности азот получают из жидкого воздуха перегонкой: азот улетучивается раньше кислорода. Большие количества азота используют для создания инертной газовой атмосферы. Жидкий азот применяют как хладагент. Жидкий азот используют в биологии и медицине для глубокой заморозки, например для хранения банка клеток. Его также применяют в косметических целях для удаления кожных новообразований (родинок, бородавок, папиллом).

### 18.3. Соединения азота со степенью окисления $-3$

В степени окисления  $-3$  азот находится в аммиаке, солях аммония и нитридах.

**Аммиак** — бесцветный газ с резким запахом; температура плавления равна  $-78^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $-33^\circ\text{C}$ . Аммиак хорошо растворим в воде: в 100 г воды растворяется 115 л аммиака (н. у.), при  $20^\circ\text{C}$  массовая доля аммиака в насыщенном растворе составляет 33 %. Между молекулами аммиака образуются водородные связи.

В молекуле аммиака три  $sp^3$ -гибридные орбитали атома азота образуют по одной  $\sigma$ -связи с каждым из трёх атомов водорода:

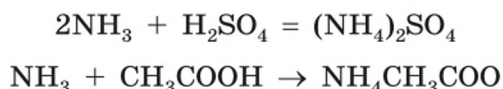


Известно, что  $sp^3$ -гибридизация орбиталей обуславливает тетраэдрическую конфигурацию. В молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  в одной из вершин воображаемого тетраэдра находится пара несвязывающих электронов ( $2s^2$ ). Таким образом, молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды с атомом азота в вершине. Валентный угол в молекуле аммиака равен  $107,3^\circ$  и близок к тетраэдрическому ( $109,5^\circ$ ). Выраженная

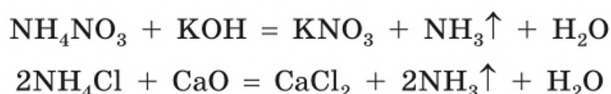


направленность несвязывающего электронного облака атома азота объясняет основные свойства аммиака.

Аммиак — слабое основание; в водном растворе с концентрацией аммиака 1 моль/л степень диссоциации составляет всего 0,4 %. Аммиак образует соли со всеми сильными кислотами и многими слабыми кислотами, например:



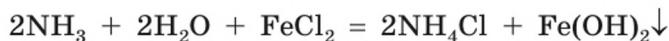
Аммиак вытесняется из солей щелочами или основными оксидами, образованными щелочными или щелочноземельными металлами (для выделения газообразного аммиака требуется нагревание):



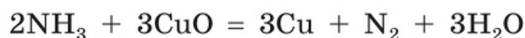
Последнюю реакцию применяют для получения аммиака в небольших количествах в лабораториях. Оксид кальция берут в избытке; его остаток, не прореагировавший с солью аммония, связывает воду, образуя гидроксид.

Составьте уравнение реакции, протекающей между сульфатом аммония и гидроксидом бария.

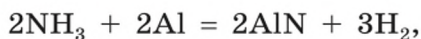
Аммиак осаждает гидроксиды металлов (кроме магния), например:



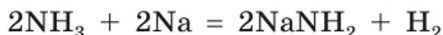
Аммиак — вещество с двойственной окислительно-восстановительной функцией: восстановительные свойства обусловлены атомом азота ( $\text{N}^{-3}$ ), а окислительные — атомом водорода ( $\text{H}^{+1}$ ). Восстановительная функция значительно преобладает. Аммиак способен восстанавливать при нагревании железо и металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов правее железа, из их оксидов, например:



Аммиак при нагревании окисляет активные металлы: магний и алюминий — до нитридов, например:



а щелочные и щелочноземельные металлы — до амидов, например:

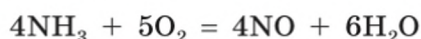


Составьте уравнение реакции аммиака: 1) с водным раствором сульфата алюминия; 2) с оксидом железа(III) при нагревании; 3) с магнием при нагревании; 4) с кальцием при нагревании.

Аммиак окисляется кислородом до азота  $N_2$  и оксида азота(II)  $NO$ . В отсутствие катализатора образуется преимущественно молекулярный азот:



а в присутствии катализатора (платины) — оксид азота(II):



Аммиак окисляется также хлором:



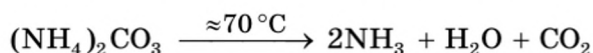
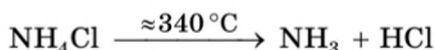
Аммиак — раздражающее вещество: при его содержании в воздухе, отвечающем объёмной доле 0,5 %, в первую очередь страдают слизистые оболочки дыхательных путей (кашель и одышка) и глаз (слезотечение и резкое раздражение). При отравлении аммиаком необходимо обильно промыть глаза водой, дышать свежим воздухом или водяным паром. В то же время 10%-ный водный раствор аммиака под названием «нашатырный спирт» используют в медицине для выведения из обморочного состояния.

**Соли аммония.** Все соли аммония хорошо растворимы в воде, термически неустойчивы и обратимо гидролизуются по катиону:

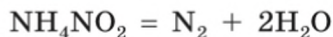


(сульфид аммония гидролизуеться полностью до гидросульфида аммония).

Термическое разложение солей аммония может протекать без изменения степеней окисления элементов. Чем сильнее кислота, образующая аммонийную соль, тем бóльшая температура требуется для разложения:



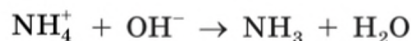
Разложение солей аммония может быть и внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией, например:



Составьте уравнения реакций термического разложения солей аммония: 1) гидросульфида аммония — без изменения степеней окисления; 2) сульфата аммония (образуются  $\overset{0}{N}$  и  $\overset{+4}{S}$ ).

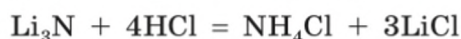
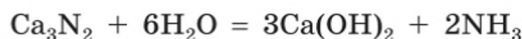


Обнаружение солей аммония основано на выделении аммиака в щелочной среде. Аммиак, как более слабое основание, вытесняется из солей щелочами:



После добавления раствора щёлочи к исследуемому раствору смесь нагревают, а к отверстию пробирки подносят влажную красную лакмусовую бумажку; в присутствии аммиака она синее.

**Нитриды.** Все нитриды металлов — твёрдые вещества ионного строения. Они полностью гидролизуются в воде и в разбавленных растворах кислот, например:

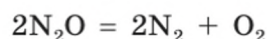


Составьте уравнения реакций гидролиза нитрида магния: 1) в воде; 2) в разбавленной серной кислоте; 3) в разбавленной азотной кислоте.

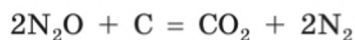
## 18.4. Оксиды азота

К бинарным соединениям азота с кислородом относят шесть относительно стабильных соединений: оксид азота(I)  $\text{N}_2\text{O}$ , оксид азота(II)  $\text{NO}$ , оксид азота(III)  $\text{N}_2\text{O}_3$ , оксид азота(IV)  $\text{NO}_2$ , димер оксида азота(IV)  $\text{N}_2\text{O}_4$ , оксид азота(V)  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Таким образом, азот образует оксиды во всех положительных степенях окисления от +1 до +5.

**Оксид азота(I)** — бесцветный газ со сладковатым запахом. При температуре 500 °C он разлагается:



Оксид азота(I) обладает окислительными свойствами за счёт образующегося кислорода. Окисление различных веществ оксидом азота(I) протекает интенсивнее, чем на воздухе, так как объёмная доля кислорода в образующейся смеси равна 33,3 % (в воздухе — 20,9 %). При нагревании оксид азота(I) окисляет, например, графит:

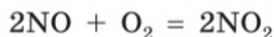


Составьте уравнения реакций горения в оксиде азота(I) фосфора и серы.

Оксид азота(I) не образует кислот и относится к несолеобразующим оксидам.

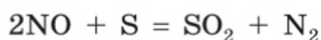
Оксид азота(I) под названием «закись азота» используют в медицине как средство для ингаляционного наркоза и анестезии в основном в стоматологической хирургии и при обезболивании родов. Оксид азота(I) называют «веселящим газом», потому что в малых дозах он вызывает беспричинный смех.

**Оксид азота(II)** — бесцветный газ, малорастворимый в воде. В присутствии воздуха оксид азота(II) немедленно окисляется кислородом с образованием оксида азота(IV) бурого цвета:



По этой причине нельзя описать запах оксида азота(II), а при получении в лаборатории его собирают в сосуд методом вытеснения воды.

В молекуле оксида азота(II) имеется неспаренный электрон, поэтому NO можно рассматривать как молекулярный радикал: добавление оксида азота(II) ингибирует реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму, так как вызывает обрыв цепи. Однако оксид азота(II) димеризации в обычных условиях не подвергается. В целом оксид азота(II) представляет собой весьма реакционно-способное соединение, склонное как к окислению (в приведённой выше реакции с кислородом), так и к восстановлению:



Как и оксид азота(I), оксид азота(II) относится к несолеобразующим оксидам.

Составьте уравнения реакций между оксидом азота(II) и следующими веществами: 1) графитом; 2) водородом; 3) медью (образуется  $\overset{+1}{\text{Cu}}$ ); 4) фосфором; 5) сероводородом (образуется  $\overset{0}{\text{S}}$ ).

### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

Оксид азота(II) оказался одним из сенсационных соединений в медицине и биологии последних трёх десятилетий. В 1987 г. было установлено, что он принимает участие в механизме межклеточных взаимодействий. Оксид азота(II) регулирует кровяное давление, расслабляя гладкие мышцы сосудов. В центральной нервной системе оксид азота(II) выполняет функцию медиатора, обеспечивая формирование памяти и сексуального поведения. По современным оценкам, в организме ежедневно образуется около 0,1 г оксида азота(II).

В больших количествах оксид азота(II) образуется как промежуточный продукт синтеза азотной кислоты каталитическим окислением аммиака.

**Оксид азота(III)** — самый нестойкий из всех оксидов азота. Его температура плавления равна  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В твёрдом и жидком состоянии он окрашен в синий цвет. Температуры кипения не имеет, так как при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинает разлагаться в соответствии с уравнением



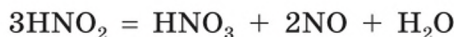
При  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  степень разложения оксида азота(III) достигает 90 %.



Оксиду азота(III) соответствует нестойкая азотистая кислота:



Азотистая кислота существует только в разбавленном водном растворе. Даже при 0 °С она постепенно разлагается по типу диспропорционирования:



При температуре выше 5 °С эта реакция протекает довольно быстро, поэтому при проведении опытов с азотистой кислотой температуру стараются поддерживать около 0 °С.

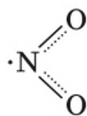
**Азотистая кислота** — слабая кислота, образующая соли — *нитриты* преимущественно только с сильными основаниями; нитриты многих металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, неизвестны.

Азотистая кислота и нитриты обладают окислительно-восстановительной двойственностью (уравнения реакций приведены в § 12). При подкислении растворов нитритов при комнатной температуре также протекает реакция диспропорционирования:

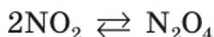


**Нитриты** представляют собой токсические вещества, так как они окисляют гемоглобин и миоглобин. Нитриты калия и натрия — пищевые добавки (Е249 и Е250 соответственно). Их используют как консерванты в мясных сырокопчёных и вяленых изделиях, колбасах, фарше. Прошедшие тепловую обработку мясные продукты приобретают непривлекательный серый цвет, а нитриты способствуют улучшению их окраски, придают им товарный розовый или красный цвет. Нитриты подавляют рост бактерий, вызывающих ботулизм, поэтому их добавляют в мясные консервы. Нитриты применяют и при изготовлении рыбных продуктов.

**Оксид азота(IV)** — бурый газ с неприятным раздражающим запахом. Молекула оксида азота(IV), так же как и молекула оксида азота(II), содержит неспаренный электрон. Атом азота образует с каждым атомом кислорода по одной  $\sigma$ -связи, а одна  $\pi$ -связь делокализована между тремя атомами:

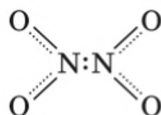


В отличие от молекулы оксида азота(II) молекула оксида азота(IV) легко димеризуется при понижении температуры:

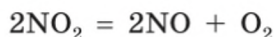


Равновесие полностью смещено влево при 140 °С, вправо при –11 °С. Димер N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> практически бесцветен, а равновесные системы, содержащие NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, окрашены в разные оттенки жёлтого цвета в зависимости от содержания окрашенного NO<sub>2</sub>.

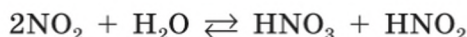
Неспаренные электроны двух молекул оксида азота(IV) при димеризации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> формируют ещё одну σ-связь:



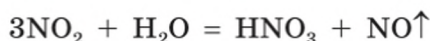
При 600 °С оксид азота(IV) полностью разлагается:



При растворении оксида азота(IV) в холодной воде образуется смесь двух кислот:



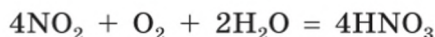
Это пример реакции диспропорционирования. В горячей воде азотистая кислота сразу разлагается, поэтому диспропорционирование оксида азота(IV) протекает иначе:



При пропускании оксида азота(IV) через раствор щёлочи образуется смесь двух солей, например:

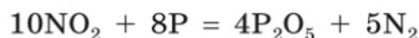


Оксиду азота(IV) присуща окислительно-восстановительная двойственность. Восстановительные свойства проявляются при его растворении в присутствии кислорода:



Это заключительная стадия промышленного синтеза азотной кислоты.

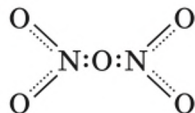
Окислительные свойства у оксида азота(IV) преобладают. Он окисляет те же вещества, что и кислород, и другие оксиды азота (N<sub>2</sub>O, NO), например:



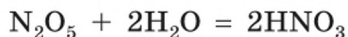
Составьте уравнения реакций между оксидом азота(IV) и следующими веществами: 1) серой — образуется S(+4); 2) медью — образуется Cu(+2); 3) сероуглеродом CS<sub>2</sub> — образуется S(+4); 4) гидроксидом бария (в водном растворе).



В молекуле оксида азота(V) валентность азота равна четырём: каждый атом азота образует по три  $\sigma$ -связи с атомами кислорода и одну делокализованную  $\pi$ -связь:



Оксид азота(V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  — типичный кислотный оксид, так как при растворении в воде он образует азотную кислоту:

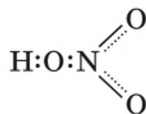


Оксид азота(V) — неустойчивое вещество белого цвета, способное к самопроизвольному разложению:

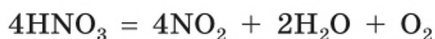


## 18.5. Азотная кислота

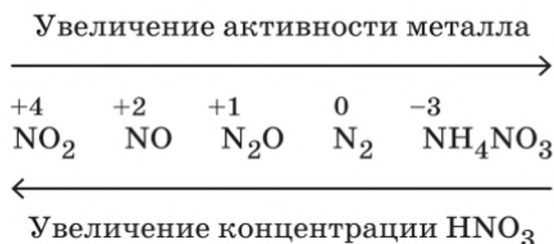
Так же как и в молекуле оксида азота(V), валентность азота в молекуле азотной кислоты равна четырём. Связи атома азота с двумя атомами кислорода полуторные (за счёт делокализации  $\pi$ -связи), а ещё с одним атомом кислорода связь одинарная:



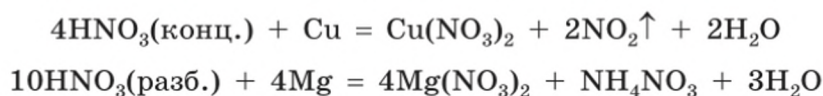
Азотная кислота — бесцветная жидкость, температура плавления равна  $-42^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $83^\circ\text{C}$ , плотность равна  $1,52\text{ г/мл}$ , смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрированный раствор азотной кислоты ( $w \geq 70\%$ ) окрашен в жёлтый цвет за счёт присутствия оксида азота(IV), образующегося в результате фотохимического разложения:



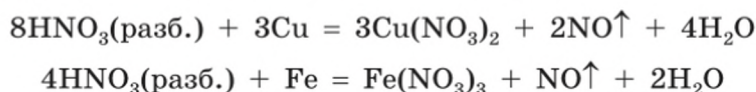
Азотная кислота — сильный электролит и сильный окислитель. Это обуславливает агрессивность азотной кислоты по отношению к множеству веществ. Она взаимодействует со многими металлами и неметаллами, быстро разрушает животные и растительные ткани. В реакциях с металлами образуются практически всегда продукты восстановления  $\text{N}^{+5}$ :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Степень восстановления азота зависит от активности металла и концентрации кислоты:



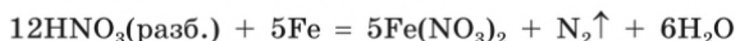
На практике в подавляющем большинстве случаев образуется не индивидуальный продукт восстановления азота, а их смесь. Вероятность образования более восстановленных форм увеличивается по мере снижения концентрации кислоты и увеличения активности металла. Например, при взаимодействии меди (малоактивный металл) с концентрированной кислотой основной продукт — оксид азота(IV), а при взаимодействии магния с очень разбавленной кислотой — нитрат аммония:



Разбавленная азотная кислота с малоактивными металлами и металлами средней активности образует преимущественно оксид азота(II):



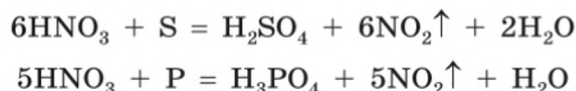
При проведении реакции весьма разбавленной азотной кислоты с железом возможно образование солей Fe<sup>2+</sup>:



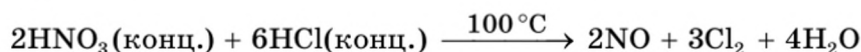
Составьте уравнения реакций между концентрированной азотной кислотой и следующими веществами: 1) серебром — образуется N(+4); 2) кальцием — образуется N(+1).

На холоду концентрированная азотная кислота пассивирует хром и железо, а алюминий пассивируется и разбавленной азотной кислотой. При нагревании пассивирование снимается.

Концентрированная азотная кислота окисляет и некоторые неметаллы (при нагревании), например:



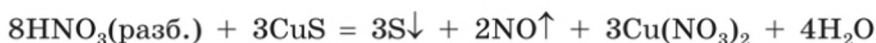
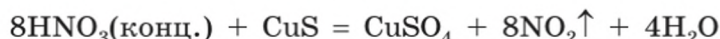
Азотная кислота более сильный окислитель, чем серная. Известно, что серная кислота не окисляет хлороводород, в то время как азотная кислота окисляет:





Смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 называют «царской водкой», поскольку эта смесь растворяет «царя металлов» — золото.

Азотная кислота окисляет (преимущественно при нагревании) и другие сложные вещества, например:



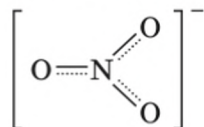
Проанализируйте состав продуктов в приведённой выше паре реакций. Составьте уравнения реакций между концентрированной азотной кислотой и следующими веществами: 1) оксидом серы(IV); 2) иодидом калия; 3) гидроксидом железа(III).

Азотная кислота — летучее соединение, поэтому она вытесняется концентрированной серной кислотой из кристаллических солей, например:



## 18.6. Соли азотной кислоты — нитраты

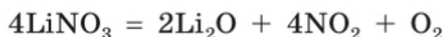
В реакциях азотной кислоты с металлами, а также с оксидами металлов и их гидроксидами образуются соли азотной кислоты — нитраты. Существуют нитраты практически всех металлов. В нитрат-ионе, в отличие от молекулы азотной кислоты,  $\pi$ -связь делокализована между атомом азота и тремя атомами кислорода:



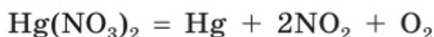
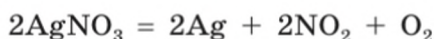
Все нитраты — твёрдые вещества, хорошо растворяются в воде и термически неустойчивы. Нитраты щелочных металлов (кроме лития) при разложении образуют нитриты, например:



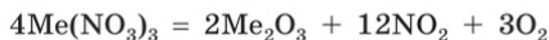
Нитрат лития разлагается иначе:



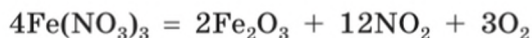
Нитраты серебра и ртути образуют, наряду с оксидом азота(IV) и кислородом, металл:



Большинство других нитратов образуют при разложении оксид азота(IV), кислород и оксид металла (Me) по следующим схемам:



Примеры реакций:



Однако при разложении нитрата железа(II) образуется не оксид железа(II), а оксид железа(III):



Это в определённом смысле исключение. Другое исключение — разложение нитрата марганца(II):



Составьте уравнения реакций термического разложения следующих солей: 1) нитрата цинка; 2) нитрата алюминия; 3) нитрата рубидия.

Соли азотной кислоты — нитраты — в нейтральном водном растворе окислительными свойствами не обладают. При подкислении растворов нитратов становятся возможными такие же реакции, как и с участием разбавленной азотной кислоты, например:



В щелочной среде нитраты окисляют активные металлы (магний, алюминий, цинк), например:



В твёрдом состоянии нитраты — сильные окислители, реагирующие при нагревании со многими восстановителями, например:



Составьте уравнения реакций между следующими веществами: 1) магнием и нитратом калия в щелочном растворе; 2) нитратом натрия и алюминием при нагревании.

Нитрат натрия — пищевая добавка (E251), консервант. Как и нитриты, нитрат натрия используют для улучшения окраски мясных изделий. Пищевая добавка нитрат калия (E252) на территории России не разрешена к применению, но разрешена в странах Евросоюза.



## 18.7. Строение и свойства простых веществ, образованных фосфором

Фосфор образует много аллотропных модификаций. Традиционно различают *белый*, *красный* и *чёрный фосфор*.

Белый фосфор в твёрдом состоянии имеет молекулярную кристаллическую решётку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы  $P_4$ . Молекулы  $P_4$  существуют также в жидком и газообразном состоянии до  $\approx 900^\circ\text{C}$ . Валентные углы в тетраэдрической молекуле равны  $60^\circ$ . В молекуле белого фосфора перекрываются негибридизованные  $p$ -орбитали, но образуют они не  $\sigma$ -связи, а  $\tau$ -связи (тау-связи, или так называемые «банановые» связи). Напомним, что  $\tau$ -связи образуются в молекуле циклопропана. При образовании  $\tau$ -связи область максимальной электронной плотности находится не на межъядерной линии, а немного сбоку (рис. 18.1). Таким образом, реальный валентный угол, равный примерно  $90^\circ$ , отличается от гипотетического валентного угла ( $60^\circ$ ).

Перекрывание орбиталей при образовании  $\tau$ -связей менее эффективно, чем при образовании  $\sigma$ -связей, это объясняет повышенную реакционную способность белого фосфора.

Красный фосфор представляет собой полимерное вещество, в котором разомкнутые по одной связи тетраэдры  $P_4$  соединены между собой в цепи (рис. 18.2).

Физические свойства красного фосфора могут изменяться в определённых пределах в зависимости от способа его получения. В результате возгонки красного фосфора в газовой фазе образуются молекулы  $P_4$ .

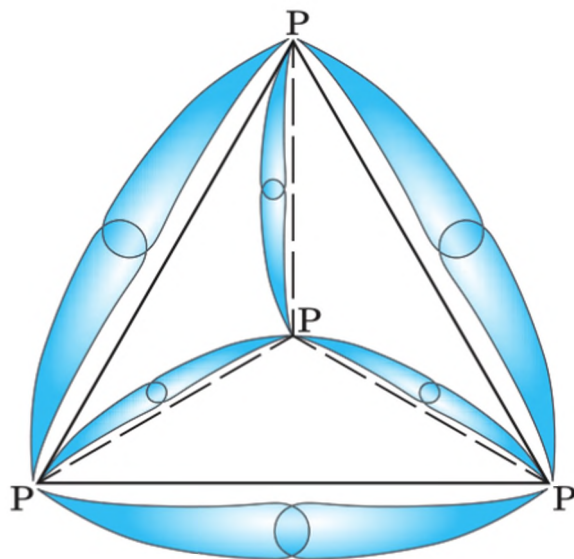


Рис. 18.1. Строение молекулы  $P_4$



Рис. 18.2. Строение красного фосфора

Пары конденсируются в белый фосфор. При нагревании белого фосфора в отсутствие воздуха до 300—400 °С происходит его превращение в красный фосфор (катализатор — пары иода).

Принципиальные различия между белым и красным фосфором отражены в таблице 18.1.

Таблица 18.1

Различия в свойствах белого и красного фосфора

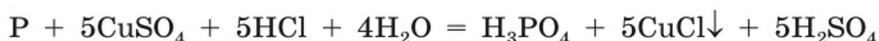
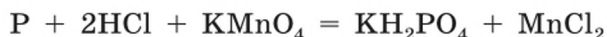
Белый фосфор	Красный фосфор
Прозрачная воскообразная кристаллическая масса	Кристаллическое или аморфное вещество от оранжевого до коричневого цвета
Имеет чесночный запах	Без запаха
$t_{\text{пл}} = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл}} \approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , под давлением
$t_{\text{кип}} = 257$	Возгоняется при $t > 420\text{ }^{\circ}\text{C}$
$\rho = 1,8\text{ г/см}^3$	$\rho = 2,0 - 2,4\text{ г/см}^3$
Растворяется в сероуглероде, бензоле, хлороформе	Не растворяется ни в одном растворителе
Температура воспламенения — 50 °С	Температура воспламенения $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
Обладает хемилюминесценцией (светится в темноте)	Не обладает хемилюминесценцией
Чрезвычайно ядовит (смертельная доза для человека 0,1—0,15 г), вызывает сильнейшие ожоги кожи	Относительно не ядовит, на кожу не действует

Белый фосфор хранят под слоем воды, потому что даже при кратковременной экспозиции на воздухе начинается его медленное окисление до оксида фосфора(III) и превращение в красный фосфор, поэтому образцы белого фосфора практически всегда имеют желтоватый цвет. Медленное окисление белого фосфора может перейти в горение. Раствор белого фосфора в сероуглероде при попадании на горючие материалы (бумага, вата) тут же их воспламеняет.

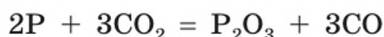
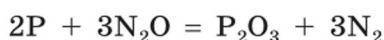
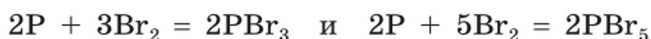
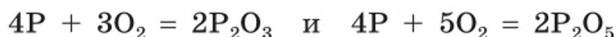


Сложный процесс медленного окисления фосфора до оксида фосфора(III) и затем до оксида фосфора(V) чаще всего сопровождается выделением энергии не в форме теплоты, а в форме световой энергии: появляется холодное зеленоватое пламя. Хемилюминесценция фосфора сопровождается образованием озона, что свидетельствует о свободнорадикальном характере реакции, сопровождающейся образованием атомарного кислорода.

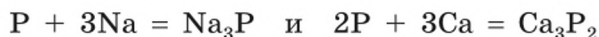
Ядовитость белого фосфора обусловлена тем, что он растворяется в неполярных растворителях и благодаря этому проникает через мембраны в клетку. При отравлении белым фосфором желудок промывают раствором перманганата калия или сульфата меди(II), которые в небольших количествах нетоксичны. Оба вещества действуют как окислители в кислой (за счёт соляной кислоты) среде желудочного сока, переводя элементный фосфор в безопасные соединения фосфора(V). Уравнения реакций в этом случае носят условный характер, так как процессы протекают в сложных смесях биологически активных соединений. Приведём возможные упрощённые уравнения:



Элементный фосфор имеет как окислительную, так и восстановительную функцию. В реакции с кислородом, галогенами и другими простыми веществами, образованными более электроотрицательными элементами, фосфор служит восстановителем. Фосфор окисляется всеми галогенами, кислородом, серой, а также некоторыми сложными веществами, например:



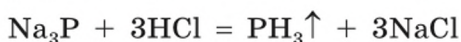
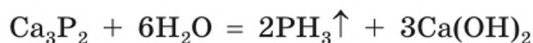
В реакциях с металлами фосфор, как окислитель, образует *фосфиды*. Фосфор окисляет при нагревании почти все металлы, например:



Составьте уравнение реакции: 1) между фосфором и магнием; 2) образования хлорида фосфора(III) из простых веществ; 3) между бромидом фосфора(III) и хлором.

## 18.8. Соединения фосфора со степенью окисления –3

Фосфиды металлов легко гидролизуются водой и кислотами, например:

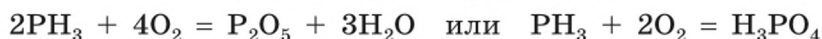
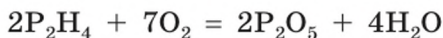


Составьте уравнения реакций гидролиза: 1) фосфида магния в присутствии разбавленной серной кислоты; 2) фосфида натрия.

При гидролизе фосфидов образуется *фосфин* — бесцветный газ с чесночным запахом. Он представляет собой аналог аммиака, однако его основные свойства проявляются в очень незначительной степени. Фосфин образует соли только с очень сильными кислотами, например иодид фосфония  $\text{PH}_4\text{I}$  и перхлорат фосфония  $\text{PH}_4\text{ClO}_4$ . Соли фосфония полностью гидролизуются.

Составьте уравнение реакции получения иодида фосфония.

Фосфин токсичен. Он часто содержит в качестве примеси дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$ , воспламеняющийся на воздухе при обычной температуре. При разложении органических остатков небольшая часть фосфатов восстанавливается до фосфина и дифосфина. При выходе на поверхность дифосфин воспламеняется и воспламеняет фосфин:



Этими реакциями объясняется явление блуждающих огней, которое можно наблюдать ночью на болотах и кладбищах. Образующийся в реакции оксид фосфора(V) реагирует с водой, при этом образуется смесь фосфорных кислот в виде капелек тумана, принимающего разные очертания, которые впечатлительные люди могут принимать за привидения.

Фосфин — более сильный восстановитель, чем аммиак. Фосфин, в отличие от аммиака, окисляется азотной кислотой:

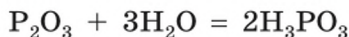


Составьте уравнение реакции окисления фосфина концентрированной серной кислотой — образуются  $\text{P}(+3)$  и  $\text{S}(+4)$ .

## 18.9. Соединения фосфора со степенью окисления +3

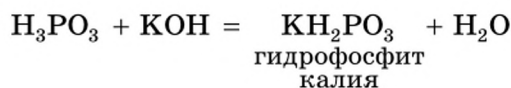
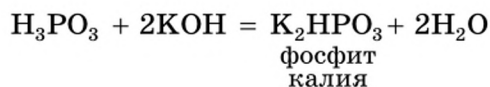
В положительных степенях окисления фосфор образует оксиды, галогениды и кислоты.

Состав оксида фосфора(III) часто передают формулой  $\text{P}_2\text{O}_3$ , хотя это и неточно, потому что молекулярное строение обычной формы оксида фосфора(III) соответствует формуле  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Существуют и полимерные формы оксида фосфора(III). Оксид фосфора(III) ядовит. При взаимодействии с водой он образует фосфористую кислоту:

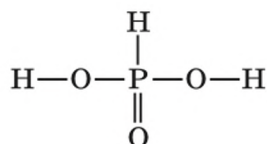




Фосфористая кислота — электролит средней силы по первой ступени и слабый по второй. При растворении оксида фосфора(III) или фосфористой кислоты в щелочах образуются средние и кислые фосфиты:

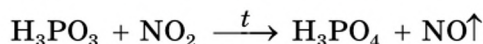
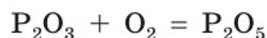


Обратите внимание, что фосфористая кислота — двухосновная кислота, так как один атом водорода образует связь с атомом фосфора; по этой причине средняя соль содержит в составе один атом водорода:

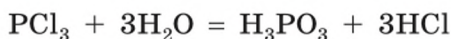


Составьте по два уравнения реакций: 1) между фосфористой кислотой и гидроксидом кальция; 2) между оксидом фосфора(III) и гидроксидом натрия.

Оксид фосфора(III), фосфористая кислота и её соли обладают восстановительными свойствами:



Галогениды фосфора(III) способны к реакциям гидролиза, например:



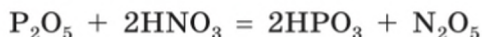
Составьте уравнение реакции гидролиза бромида фосфора(III) в щелочном растворе.

## 18.10. Соединения фосфора со степенью окисления +5

Наиболее важны с биологической точки зрения соединения фосфора(V). Молекула оксида фосфора(V) имеет состав  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , хотя в большинстве случаев традиционно используют формулу  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Оксид фосфора(V) обладает исключительными водоотнимающими свойствами. Он интенсивно поглощает влагу из воздуха, отнимает

у кристаллогидратов кристаллизационную воду и даже в некоторых случаях конституционную воду, например:



Оксид фосфора(V) образует большое число оксокислот, из которых наиболее устойчивая фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Фосфорная (ортофосфорная) кислота — твёрдое вещество белого цвета, температура плавления  $42^\circ\text{C}$ , с водой смешивается во всех отношениях. Это трёхосновная кислота, образующая три ряда солей. По первой ступени фосфорная кислота — кислота средней силы, по второй и третьей ступеням — слабая. Фосфорная кислота вступает во многие реакции, характерные для кислот.

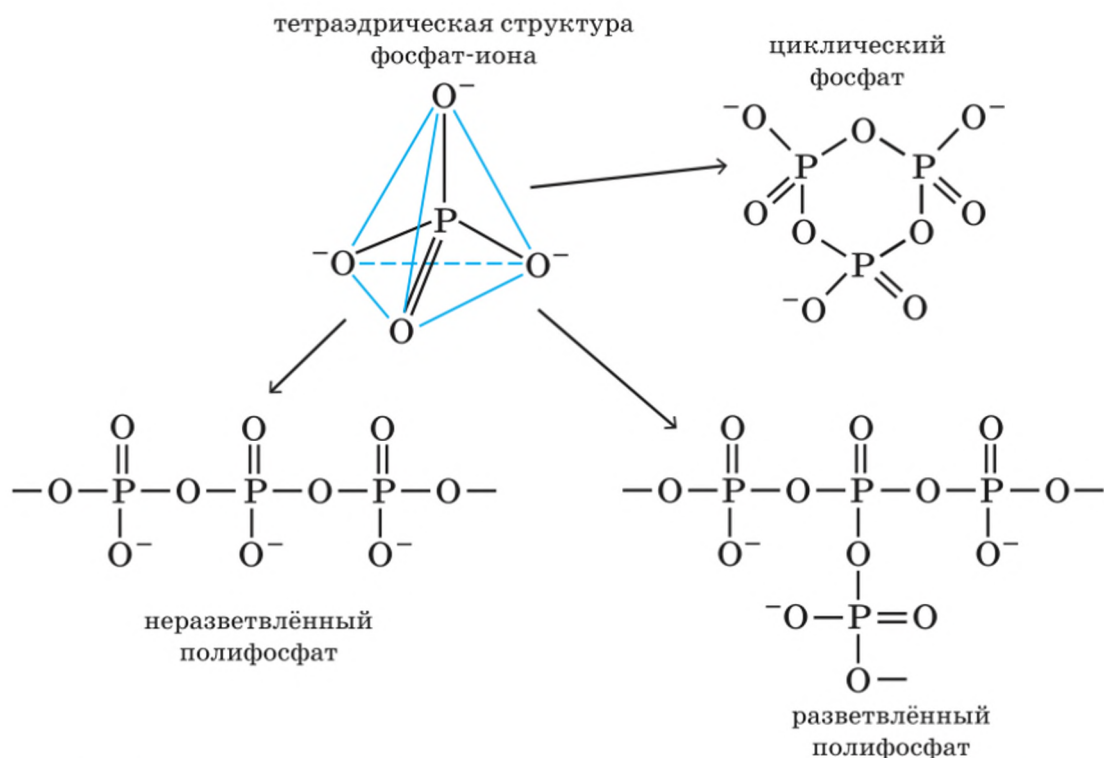
Составьте уравнения реакций фосфорной кислоты: 1) с магнием с образованием средней соли; 2) с оксидом бария с образованием кислой соли (два уравнения); 3) с избытком гидроксида калия.

Анион  $\text{PO}_4^{3-}$  имеет тетраэдрическую структуру. Тетраэдры  $\text{PO}_4^{3-}$  способны к объединению между собой одной, двумя или тремя вершинами. Объединение двух тетраэдров приводит к образованию дифосфорной кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Остаток дифосфорной кислоты входит в состав АДФ (аденозиндифосфорной кислоты).

При объединении трёх и четырёх фосфатных тетраэдров возникает два типа кислот: ациклические, т. е. с открытыми цепями, и циклические, т. е. с замкнутыми цепями. Циклические формы  $(\text{HPO}_3)_3$  (циклотрифосфорная кислота) и  $(\text{HPO}_3)_4$  (циклотетрафосфорная кислота) в ряде случаев называют упрощённо метафосфорной кислотой.

Общее название ациклических кислот — *полифосфорные кислоты*. Их состав передаётся формулой  $(\text{HPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Соль трифосфорной кислоты  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , остаток которой входит в состав АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты), имеет название трифосфат-ион. Общее название солей полифосфорных кислот — *полифосфаты*. Каждый тетраэдр  $\text{PO}_4^{3-}$ , находящийся внутри цепи, обладает одной группой —ОН, способной к кислотной диссоциации. Концевые тетраэдры имеют по одной дополнительной группе —ОН, поэтому суммарный заряд полифосфат-ионов равен  $-(n + 2)$ , что отражено в формуле  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ . Полифосфорные кислоты с разветвлёнными цепями содержат в структуре по крайней мере один тетраэдр  $\text{PO}_4^{3-}$ , объединённый с другими тетраэдрами тремя вершинами. Такие кислоты часто называют *изополифосфорными кислотами*.





Существуют и такие кислоты, в которых циклическая структура сочетается с цепями, неразветвлёнными или разветвлёнными.

При растворении оксида фосфора(V) в воде сначала образуются полифосфорные и циклические кислоты, процесс упрощённо передают уравнением



При стоянии раствора в нём происходит постепенная деполимеризация, приводящая к образованию дифосфорной (пирофосфорной) кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , а затем фосфорной кислоты. Растворение оксида фосфора(V) в горячей воде приводит практически сразу к образованию фосфорной кислоты, так как при повышенной температуре ускоряется деполимеризация полифосфорных кислот:



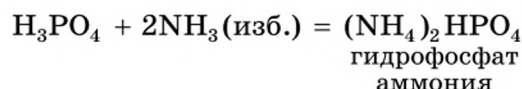
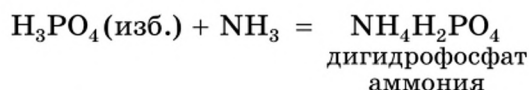
Фосфорная кислота поступает в продажу под названием «Ортофосфорная кислота». Термин «ортофосфорная кислота» используют в условиях задач, поскольку в большинстве случаев необходимо указать, какая именно фосфорная кислота имеется в виду.

Фосфорную кислоту как пищевую добавку (Е338) применяют во многих странах в качестве подкислителя (регулятора кислотности) различных напитков.

Фосфаты образуют нерастворимые соли практически со всеми катионами, кроме щелочных металлов и аммония; средний фосфат аммония в водном растворе не образуется. В качестве пищевых добавок применяют фосфаты натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Е339), фосфаты калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (Е340), фосфаты кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Е341), кислые фосфаты аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Е342). Как и фосфорная кислота, они относятся к регуляторам кислотности. Помимо этого, обладая влагоудерживающими свойствами, они препятствуют слеживанию. По этой причине их добавляют к сухим молочным продуктам (сухое молоко, сухие сливки), хлебобулочной продукции, кондитерским изделиям, быстрорастворимым напиткам (чай, кофе). Фосфаты служат эмульгаторами, что обуславливает их применение при производстве плавленых сыров и сгущённого молока. С этой же целью также используют и гексагидрат трифосфата натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

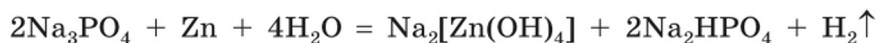
Гидрофосфаты калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  входят в состав пекарских дрожжей, гидрофосфат калия  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  служит одним из компонентов питательной среды для выращивания грибов, продуцирующих пенициллины. Трифосфат натрия — компонент многих моющих средств, поскольку его раствор вследствие гидролиза имеет щелочную среду.

При взаимодействии аммиака с фосфорной кислотой образуются только кислые соли:



Техническую смесь кислых фосфатов аммония называют аммофосом и используют в качестве удобрения.

Средние фосфаты в водном растворе подвергаются сильному гидролизу. Среда настолько щелочная, что это обеспечивает при нагревании (до кипения) частичное растворение алюминия и цинка, например:



При нагревании безводная фосфорная кислота превращается в дифосфорную (пирофосфорную) кислоту:



Фосфорная кислота вытесняется более сильными кислотами из её солей, например:

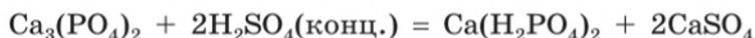




При взаимодействии образующейся фосфорной кислоты с фосфатом кальция получается дигидрофосфат кальция — ценное фосфорное удобрение, применяемое под названием «двойной суперфосфат»:



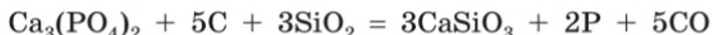
Прямое действие концентрированной серной кислоты на фосфат кальция приводит к образованию смеси дигидрофосфата кальция с сульфатом кальция:



Техническая смесь этих солей, содержащая кристаллизационную воду, имеет название «простой суперфосфат». В качестве фосфорного удобрения применяют также преципитат  $\text{CaHPO}_4$ .

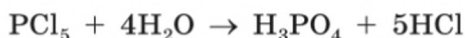
Составьте уравнения реакций, протекающих в водной среде: 1) фосфата бария с избытком азотной кислоты; 2) гидрофосфата натрия с соляной кислотой в молярном соотношении 1 : 1; 3) гидрофосфата аммония с избытком серной кислоты.

Фосфаты не обладают в водной среде окислительными свойствами, несмотря на то что содержат фосфор в максимальной для него степени окисления. Это объясняется повышенной инертностью тетраэдрических структур. Окислительная способность фосфатов проявляется только при значительном нагревании (1000 °C) в присутствии сильных восстановителей:



Эта реакция, протекающая в отсутствие воздуха, лежит в основе промышленного производства фосфора.

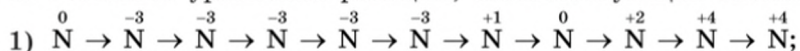
Галогениды фосфора(V) легко гидролизуются:



Составьте уравнение реакции гидролиза бромид фосфора(V) в присутствии избытка гидроксида калия.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



2)  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{E}$ , где первая и вторая реакции — реакции соединения; третья и четвёртая — реакции обмена; все вещества содержат фосфор.

2. В очень разбавленной азотной кислоте растворили магний. Раствор выпарили, оставшуюся смесь солей белого цвета обработали избытком раствора гидроксида калия. Образовавшиеся при этом вещества ввели в реакции при нагревании: газ — с оксидом меди(II), а осадок — с оксидом алюминия. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Продукт взаимодействия белого фосфора и избытка хлора нагрели с избытком фосфора. Вновь образовавшееся твёрдое вещество обработали избытком воды. К образовавшемуся бесцветному раствору добавили подкисленный раствор дихромата калия. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

### ЗАДАЧИ

1. К 55,2 г 15%-ного раствора нитрита натрия добавили 440 г 18%-ного раствора сульфата аммония, раствор нагрели до прекращения выделения газа. Вычислите массовые доли солей в образовавшемся растворе.

2. Фосфид кальция массой 45,5 г растворили в 795 г 10%-ного раствора карбоната натрия. Рассчитайте состав полученного раствора в массовых долях.

3. К 50 г горячего раствора фосфорной кислоты добавили 7,1 г оксида фосфора(V), в результате чего образовался 40%-ный раствор, к которому добавили 18,65 г гидроксида натрия. Установите состав образовавшейся соли и вычислите её массу.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

*Выполните задания, работая в группах по 5—6 человек.*

Синтез веществ с использованием ограниченного набора реагентов.

1. Какие пять соединений, содержащих в составе кислород, водород, азот и серу, можно получить, имея в распоряжении только простые вещества, соответствующие перечисленным элементам?

2. Имеются вода и фосфид калия. Выберите дополнительно только одну соль и одну кислоту и получите с использованием четырёх веществ, а также продуктов их взаимодействия следующие вещества: гидрофосфат магния, дигидрофосфат магния, фосфат магния, хлорид калия, бромид магния.

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Тройная связь имеется

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| 1) в молекуле аммиака | 3) в молекуле азота |
| 2) в ионе аммония     | 4) в нитрат-ионе    |

2. Верны ли следующие суждения о свойствах азота?

А. Азот восстанавливает стронций и барий.

Б. Азот реагирует с кислородом и водородом.

- |                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| 1) верно только А | 3) верны оба суждения   |
| 2) верно только Б | 4) оба суждения неверны |

3. В схеме превращений



веществами X и Y являются вещества, формулы которых

- |                                       |                                 |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| 2) $\text{P}_2\text{O}_5$             | 5) $\text{PCl}_5$               |
| 3) $\text{Na}_3\text{PO}_4$           |                                 |

4. Установите соответствие между формулами реагентов и образующимся при их взаимодействии соединением азота.



Реагенты	Образующееся соединение азота
А) $\text{NO} + \text{O}_2$	1) $\text{N}_2\text{O}_3$
Б) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$	2) $\text{N}_2\text{O}$
В) $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3) $\text{NH}_3$
Г) $\text{NH}_4\text{Br} + \text{KOH}$	4) $\text{NO}_2$
	5) $\text{HNO}_3$
	6) $\text{NO}$

5. Как азотная, так и фосфорная кислота

- 1) представляют собой окислители
- 2) окрашивают лакмус в красный цвет
- 3) реагируют с цинком и серебром
- 4) реагируют с оксидом цинка и оксидом серебра(I)
- 5) реагируют с серой и графитом
- 6) реагируют с оксидом серы(IV) и оксидом углерода(II)

## § 19. Углерод и кремний

### 19.1. Характеристика элементов

Углерод и кремний — элементы IVA-группы. Кремний — второй по распространённости элемент земной коры после кислорода. Около 12 % массы земной коры приходится на оксид кремния(IV). Углерод — распространённый элемент земной коры, он занимает 10-е место среди всех элементов. Как достаточно реакционно-способное вещество, кремний в природе в свободном состоянии не встречается. Углерод в составе каменного угля и оксид кремния(IV) были известны ещё доисторическим людям.

Электронная конфигурация атомов этой группы в основном состоянии  $ns^2np^2$ , что обуславливает двухвалентное состояние. При возбуждении атомов происходит распаривание  $s$ -электронов с переходом одного из них на вакантную  $p$ -орбиталь, в результате чего электронная конфигурация принимает вид  $ns^1np^3$ , что отвечает четырёхвалентному состоянию. В подавляющем большинстве соединений валентность углерода и кремния равна четырём.

Углерод менее электроотрицателен, чем большинство неметаллов. В соединениях с ними атомы углерода имеют положительные степени окисления (+2, +4). В соединениях с водородом, кремнием и металлами степени окисления углерода отрицательны (−4, −1).

У кремния в соединениях с неметаллами положительные степени окисления (преимущественно +4), с металлами — отрицательные (преимущественно −4).

## 19.2. Строение и свойства простых веществ, образованных углеродом

Углерод существует в виде аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерены. Аллотропные модификации имеют полимерное строение.

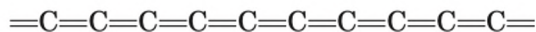
В алмазе орбитали атома углерода находятся в  $sp^3$ -гибридизации. Каждый атом углерода окружён четырьмя другими атомами углерода, находящимися в вершинах воображаемого тетраэдра (рис. 19.1).

В графите орбитали атома углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации. Каждый атом углерода окружён тремя другими атомами углерода. Графит имеет слоистую структуру. Электроны на орбиталях, не принимающих участие в гибридизации, делокализованы в пределах всего слоя. Слои связаны между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями (рис. 19.2).

Помимо алмаза и графита, известны и другие аллотропные модификации углерода, например карбин и фуллерены. В карбине орбитали атома углерода находятся в *sp*-гибридизации. В прямолинейных цепях каждый атом углерода образует четыре связи: две  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи:



ИЛИ



Фуллерены — сферические молекулы  $C_n$ , в которых 12 пятиугольников и  $(0,5n - 10)$  шестиугольников образуют сложные многогранники. На рисунке 19.3 показано условное изображение связей углерод—углерод в молекуле одного из фуллеренов.

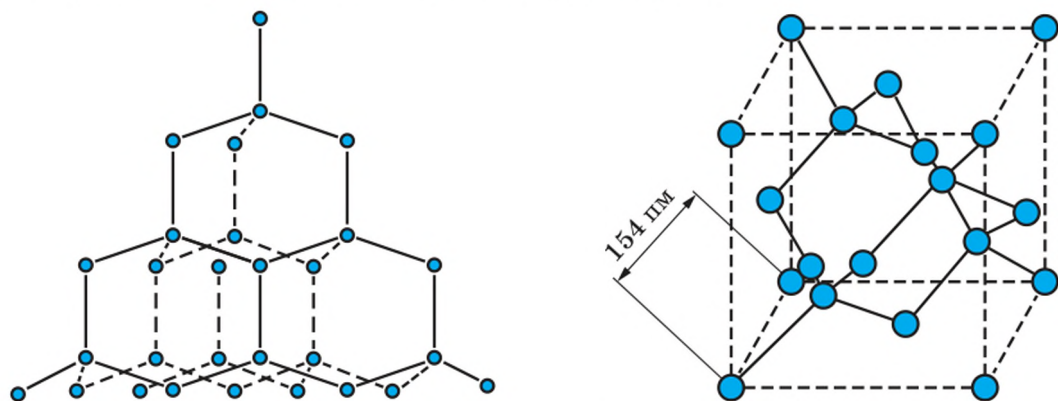


Рис. 19.1. Строение алмаза: тетраэдрическая направленность связей (*слева*); элементарная ячейка кристаллической решётки алмаза (*справа*)



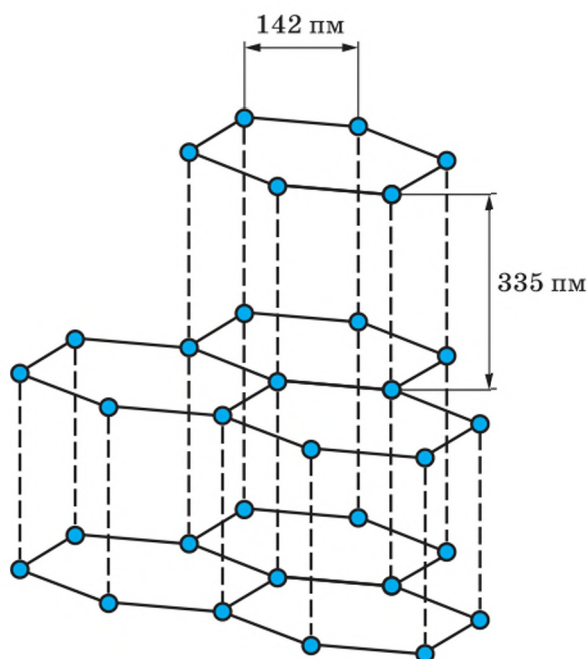


Рис. 19.2. Строение графита

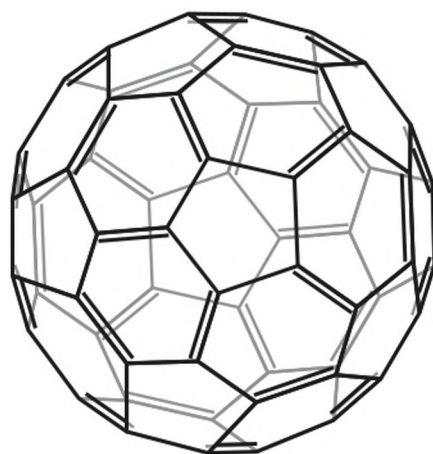


Рис. 19.3. Схематическое изображение связей углерод—углерод в молекуле фуллерена  $C_{60}$

Наиболее важные аллотропные модификации углерода — *графит* и *алмаз*. Простого вещества с названием «углерод» нет: это единственный случай несовпадения названия элемента и простого вещества в периодической системе химических элементов. В таблице 19.1 сравниваются физические свойства алмаза и графита.

Таблица 19.1

Сравнение физических свойств алмаза и графита

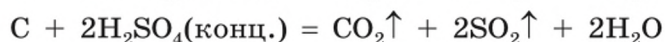
Алмаз	Графит
Очень твёрдый	Мягкий. Расслаивается на отдельные пластинки
Прозрачный, бесцветный	Непрозрачный, серого цвета с металлическим блеском
Не проводит электрический ток	Проводит электрический ток
Плотность 3,515 г/см <sup>3</sup>	Плотность 2,26 г/см <sup>3</sup>

Природные алмазы содержат примеси, поэтому могут быть окрашенными или непрозрачными. Температура плавления графита 3857 °C (под давлением), при 3700 °C он возгоняется.

Наиболее устойчивая модификация углерода при обычных условиях — графит. Алмаз при высокой температуре переходит в графит

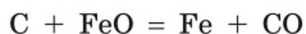
без плавления. Графит при высокой температуре и высоком давлении переходит в алмаз.

Графит, образованный элементом с типичными неметаллическими свойствами, устойчив к большинству кислот, а также к щелочам. Реагируя с концентрированными серной и азотной кислотами при нагревании, графит образует неустойчивую угольную кислоту, тотчас же разлагающуюся на оксид углерода(IV) и воду:



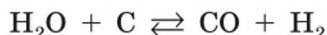
Приведённые реакции иллюстрируют восстановительные свойства графита, которые он проявляет и в реакциях с кислородом, серой, азотом, сульфатом натрия, фосфатом натрия. Рассмотрим ещё несколько примеров.

*Кокс* (уголь, подвергшийся специальной обработке и содержащий около 98 % углерода) может восстанавливать металлы из оксидов и солей (при нагревании), например:

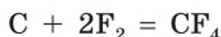


При избытке кокса всегда образуется оксид углерода(II).

При пропускании водяного пара над раскалённым углём (около 1000 °C) углерод восстанавливает водород:

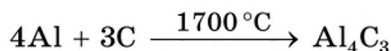
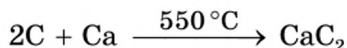
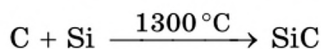


Из галогенов с простыми веществами, образованными углеродом, реагирует только фтор при нагревании выше 900 °C:

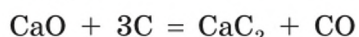
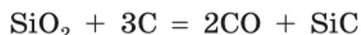


Остальные галогениды углерода ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CI}_4$ ) получают косвенно.

Окислительные свойства углерода не очень выражены. В реакциях с водородом в зависимости от температурного режима образуется либо метан ( $\approx 600$  °C), либо ацетилен ( $\approx 2000$  °C). Графит окисляет кремний и металлы при высоких температурах, образуя карбиды, например:



Реакции графита с некоторыми оксидами относят к реакциям диспропорционирования, например:



(обе реакции протекают при сильном нагревании).

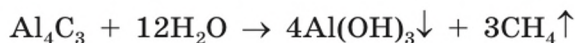


Составьте уравнения реакций: 1) графита с водородом (две реакции); 2) графита с оксидом свинца(II) (две реакции, в одной в избытке оксид, в другой — графит).

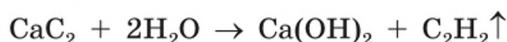
### 19.3. Карбиды

В карбидах углерод имеет отрицательные степени окисления. Большинство карбидов представляют собой метаниды и ацетилениды.

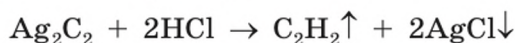
*Метаниды* образуют при гидролизе метан, например:



*Ацетилениды* образуют при гидролизе ацетилен, например:



К метанидам относят также карбид бериллия  $\text{Be}_2\text{C}$ , к ацетиленидам — карбиды калия  $\text{K}_2\text{C}_2$ , цинка  $\text{ZnC}_2$ , серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , меди  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ . Последние два карбида водой не гидролизуются, но реагируют с разбавленными кислотами, например:



Существуют карбиды более сложного строения. При гидролизе карбида магния  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  образуется, например, пропин. В карбиде железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) один из атомов железа находится в степени окисления 0. Карбид железа также не реагирует с водой, но легко гидролизуется в присутствии разбавленных кислот.

Составьте уравнения реакций гидролиза: 1) карбида цинка; 2) карбида бериллия; 3) карбида магния; 4) карбида меди в присутствии соляной кислоты.

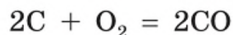
### 19.4. Оксид углерода(II)

В молекуле оксида углерода(II) имеется тройная связь ( $\sigma$ -связь и одна  $\pi$ -связь образованы по обменному механизму, а другая  $\pi$ -связь — по донорно-акцепторному):  $\text{C}\equiv\text{O}$ .

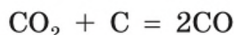
Оксид углерода(II) (угарный газ) — бесцветный газ без запаха и вкуса, температура плавления —  $-205^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $-192^\circ\text{C}$ , в 100 г воды растворяется 3,54 мл оксида углерода(II) (н. у.). Это несолеобразующий оксид.

Оксид углерода(II) (угарный газ) — продукт неполного окисления при горении угля или органических веществ, в том числе углеводов в двигателях внутреннего сгорания. Молярное соотношение между образующимися угарным газом и углекислым газом зависит от молярного соотношения кислорода и окисляющегося вещества в зоне горе-

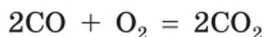
ния. В любом случае невозможно изолированно провести реакцию в соответствии со стехиометрическим уравнением



Оксид углерода(IV) реагирует при высокой температуре с графитом (при сжигании топлива — с сажей, образующейся в результате термического разложения органических веществ топлива):



В избытке кислорода оксид углерода(II) горит синим пламенем с выделением большого количества теплоты:

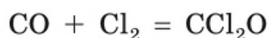


Оксид углерода(II) — ядовитый газ, блокирующий перенос кислорода гемоглобином. Особая опасность оксида углерода(II) связана с его физическими свойствами: он не имеет запаха и цвета, поэтому органолептически не обнаруживается, а его плотность очень близка к плотности воздуха, поэтому его концентрация в воздухе долго остаётся без изменений. Массовая доля оксида углерода(II) в дымовых газах может достигать 4 %, а в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, особенно на холостом ходу, 10 %.

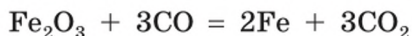
Токсичность оксида углерода(II) зависит от времени экспозиции. Так, при концентрации угарного газа в воздухе 7 мг/л смерть может наступить через 1—2 мин, а при концентрации 1,8 мг/л — через 2 ч.

Оксид углерода(II) в небольших количествах образуется в организме животных. Человек ежедневно выделяет с выдыхаемым воздухом около 10 мл оксида углерода(II).

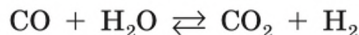
Оксид углерода(II) на свету или в присутствии катализатора реагирует с хлором, образуя высокотоксичное вещество фосген:



Оксид углерода(II) — сильный восстановитель, его используют в пирометаллургии, например при получении железа:



При нагревании выше 230 °С оксид углерода(II) в присутствии катализатора — оксида железа(II, III) — обратимо реагирует с водой:



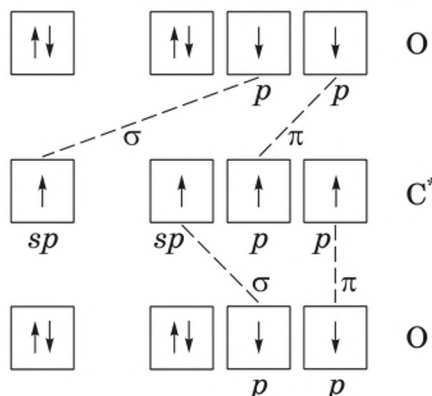
В присутствии катализаторов оксид углерода(II) окисляется в мягких условиях, например перманганатом калия или дихроматом калия в слабощелочных растворах.

Составьте уравнения реакций получения меди действием оксида углерода(II) на оксид меди(I) и оксид меди(II).



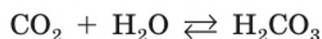
## 19.5. Оксид углерода(IV)

Рассмотрим строение молекулы оксида углерода(IV) — углекислого газа. Атом углерода в молекуле углекислого газа имеет  $sp$ -гибридные атомные орбитали. Находящиеся на них электроны принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей с  $p$ -электронами атомов кислорода, по одному от каждого атома. Электроны, находящиеся на чистых, т. е. негибридизованных,  $p$ -орбиталях атома углерода, образуют  $\pi$ -связи с  $p$ -электронами атомов кислорода, по одному от каждого атома:



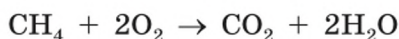
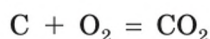
Таким образом, молекула углекислого газа имеет линейную геометрию. Связи углерод—кислород полярны, однако молекула оксида углерода(IV) симметрична и в целом неполярна, так как полярность молекулы характеризуется векторной суммой электрических моментов диполей всех связей молекулы. Очевидно, что в симметричных молекулах происходит взаимная компенсация диполей.

Оксид углерода(IV) — бесцветный газ, без запаха, при нормальном давлении существует только в твёрдом и газообразном состоянии; температура возгонки —  $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В 100 г воды растворяется 171 мл оксида углерода(IV) (н. у.). Оксид углерода(IV) — кислотный оксид, обратимо реагирует с водой с образованием слабой и термически неустойчивой угольной кислоты:

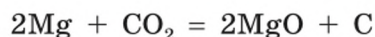


(равновесие сильно смещено в сторону оксида углерода(IV)). Угольная кислота существует только в разбавленных водных растворах.

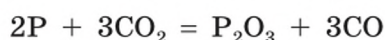
Углекислый газ образуется при полном сжигании угля и горючих углеродсодержащих веществ, т. е. практически всех органических веществ:



Для оксида углерода(IV) не характерны окислительные свойства, хотя его молекула и содержит элемент (углерод) в высшей степени окисления. Тем не менее при определённых условиях углекислый газ может играть роль окислителя. Так, например, зажжённый магний после внесения в атмосферу углекислого газа продолжает гореть:



В атмосфере углекислого газа горит и белый фосфор:



Объёмная доля углекислого газа в воздухе равна 0,03 %. Этот газ не обладает непосредственным токсическим эффектом. Повышенное содержание углекислого газа в воздухе вызывает возбуждение дыхательного центра. Если объёмная доля оксида углерода(IV) превышает 2,5 %, возникает головная боль и раздражение верхних дыхательных путей. При более высокой объёмной доле углекислого газа в воздухе возникает головокружение, рвота и потеря сознания. При  $\varphi(\text{CO}_2) > 20\%$  наступает смерть от удушья в течение нескольких секунд.

Углекислый газ в опасных концентрациях может скапливаться в овощехранилищах и погребах, особенно с проросшим и гнилым картофелем, в городских технологических шахтах. Для хранения скоропортящихся продуктов часто применяют «сухой лёд» — твёрдый оксид углерода(IV). Работа с ним требует определённой осторожности.

В анестезиологии для ингаляций применяют карбоген — газовую смесь, состоящую из 95 % кислорода и 5 % углекислого газа.

Оксид углерода(IV) — пищевая добавка (E290). Углекислым газом насыщают многие безалкогольные газированные напитки, некоторые вина. Углекислый газ обладает слабым консервирующим действием, его используют при изготовлении соков, а также в качестве относительно инертной атмосферы для транспортировки и хранения герметично упакованных продуктов.

Углекислый газ играет ключевую роль в глобальном цикле углерода. По ориентировочным оценкам в атмосфере содержится  $2,45 \cdot 10^{12}$  т углекислого газа, что соответствует  $6,7 \cdot 10^{11}$  т элементного углерода. Концентрация углекислого газа в морской воде равна примерно  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а концентрация гидрокарбонат-ионов —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Ориентировочная масса элементного углерода, входящего в состав растворённого в морской воде гидрокарбоната, составляет  $3,9 \cdot 10^{13}$  т, что больше всего углерода атмосферы, биомассы растений ( $\approx 9 \cdot 10^{11}$ ), органического вещества Океана ( $\approx 2,1 \cdot 10^{12}$  т) и почв ( $\approx 1,6 \cdot 10^{12}$  т), вместе взятых.

Морская вода и осадочный слой земной коры, содержащий по приблизительным оценкам  $9,6 \cdot 10^{16}$  т углерода (преимущественно в виде карбонатов), представляют собой буферную систему, поддерживающую

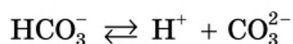
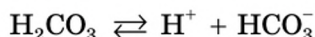


постоянной концентрацию углекислого газа в воздухе. Наиболее интенсивно протекающий процесс глобального цикла углерода — фотосинтез. Ассимиляцию углекислого газа оценивают на уровне  $5 \cdot 10^{10}$  т в год. Его возврат в атмосферу обеспечивается преимущественно за счёт гниения растительных остатков и значительно меньше за счёт дыхания растений и животных (дыхание всех людей, живущих на Земле, обеспечивает возврат не более 2 % ассимилированного растениями углекислого газа). Время пребывания молекулы углекислого газа в атмосфере составляет примерно четыре года.

Постоянно увеличивающаяся антропогенная составляющая глобального цикла углерода — тревожащее обстоятельство. С одной стороны, неуклонно увеличивается поступление в атмосферу углекислого газа, образующегося при сжигании топлива, с другой стороны, за счёт сокращения биомассы растений (вырубка лесов) уменьшается ассимиляция углекислого газа растениями. Это приводит к незначительному, но постоянно регистрируемому повышению концентрации углекислого газа в атмосфере. Молекулы оксида углерода(IV) поглощают часть инфракрасного излучения Земли. Таким образом, повышение концентрации углекислого газа в атмосфере служит одной из причин так называемого парникового эффекта. Отдалённые последствия парникового эффекта в виде таяния ледников и подъёма уровня Мирового океана в настоящее время имеют очень противоречивые оценки вследствие неполноты наших знаний обо всех звеньях глобального цикла углерода.

## 19.6. Угольная кислота и её соли — карбонаты

Угольная кислота диссоциирует ступенчато:



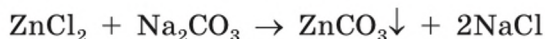
Соли щелочных и щелочноземельных металлов угольной кислоты образуются при взаимодействии оксида углерода(IV) с растворами щелочей. Средние соли — *карбонаты* — образуются при избытке щёлочи:



Кислые соли — гидрокарбонаты — образуются при избытке углекислого газа:



Карбонаты других металлов (если они существуют) получают в результате обменных реакций с солями, например:

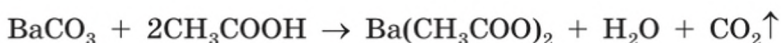


Составьте уравнения реакций, протекающих: 1) между угольной кислотой и оксидом бария (два уравнения); 2) между сульфатом магния и карбонатом калия в водном растворе.

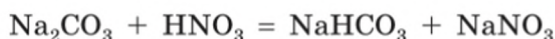
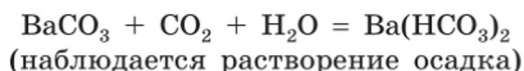
Алюминий, а также хром и железо в степени окисления +3 карбонаты не образуют; медь(II) образует только основной карбонат состава  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

В твёрдом виде получены только гидрокарбонаты щелочных металлов и гидрокарбонат аммония. Их растворимость ниже, чем растворимость соответствующих карбонатов. Остальные гидрокарбонаты существуют только в растворе.

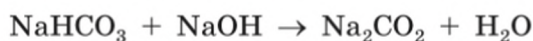
Угольная кислота вытесняется из солей более сильными кислотами, например:



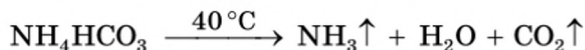
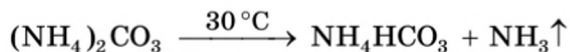
Карбонаты в водном растворе при действии оксида углерода(IV) или при постепенном (по каплям) добавлении сильной кислоты переходят в гидрокарбонаты, например:



Гидрокарбонаты при нагревании или добавлении щёлочи переходят в карбонаты, например:

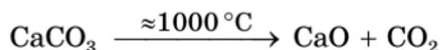
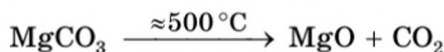


Гидрокарбонат натрия (питьевая сода) полностью разлагается при 300 °С, однако разложение начинается уже в горячем водном растворе. Карбонат и гидрокарбонат аммония разлагаются при значительно более низких температурах:



Вторую реакцию используют в хлебопекарной промышленности для разрыхления теста. Пористая структура хлеба обусловлена выделением газообразных продуктов разложения гидрокарбоната аммония.

Нерастворимые карбонаты также подвержены термическому разложению:



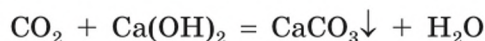


Составьте уравнения реакций, протекающих в водной среде: 1) между гидрокарбонатом калия и гидроксидом натрия; 2) между гидрокарбонатом аммония и азотной кислотой; 3) между карбонатом кальция и соляной кислотой (две реакции); 4) между карбонатом калия и угольной кислотой.

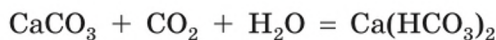
Для обнаружения карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  к анализируемому раствору добавляют разбавленную соляную кислоту, при этом выделяется газ без цвета и запаха:



Газ затем пропускают через известковую воду (насыщенный раствор гидроксида кальция), при этом наблюдается образование белой мути:



При дальнейшем пропускании газа раствор вновь становится прозрачным:



Углекислый газ не обесцвечивает водный раствор перманганата калия.

## 19.7. Физические и химические свойства кремния

Кристаллический кремний представляет собой хрупкое серебристо-серое вещество с металлическим блеском (плотность  $2,33 \text{ г/см}^3$ ), температуры плавления и кипения соответственно равны  $1425^\circ\text{C}$  и  $3250^\circ\text{C}$ .

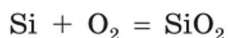
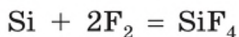
Кристаллическая решётка кремния — атомная, аналогичная решётке алмаза, однако химические связи между атомами кремния менее прочные, чем между атомами углерода в алмазе. Это объясняется бóльшим размером атома кремния по сравнению с атомом углерода. При обычных условиях некоторые связи Si—Si разрываются, при этом появляются свободные электроны, поэтому кремний обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании или облучении число разорванных связей увеличивается, как и число электронов.

Высокодисперсный порошок кристаллического кремния не совсем точно называют аморфным кремнием. «Аморфный» кремний имеет такое же строение, что и кристаллический, и поэтому не является особой аллотропной модификацией.

Кремний — один из важнейших полупроводниковых материалов: его используют для создания транзисторов, термисторов и фотоэлементов. Соединения кремния широко применяют в народном хозяйстве: они составляют необходимую основу стёкол, изделий грубой (кирпичи, облицовочные плитки, черепица) и тонкой (фарфор и фаянс) керамики, цемента и бетона. Кварцевое стекло высокой степени чистоты ис-

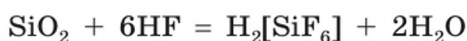
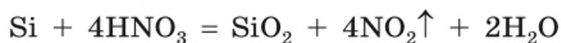
пользуют в волоконной оптике для передачи телевизионных сигналов и компьютерной информации.

Кристаллический кремний менее активен по сравнению с аморфным, который окисляется кислородом, галогенами, серой, азотом, графитом, например:



Составьте уравнения реакций окисления аморфного кремния следующими веществами: 1) азотом (при 1500 °C); 2) серой (при 600 °C); 3) графитом (при 1500 °C). Во всех трёх реакциях образуются соединения кремния +4, в которых атомы более электроотрицательных элементов имеют минимальные степени окисления.

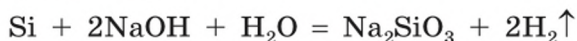
Кремний устойчив к действию индивидуальных кислот. Концентрированная азотная кислота окисляет кремний с образованием прочной и инертной плёнки  $\text{SiO}_2$ , препятствующей развитию реакции. Оксид кремния(IV) растворяется практически только во фтороводородной кислоте, вот почему кремний может раствориться в смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот:



или суммарно:

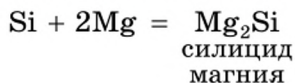


В отличие от многих неметаллов кремний окисляется концентрированным раствором щёлочи:



Составьте уравнения реакций окисления аморфного кремния следующими веществами: 1) аммиаком (при 1500 °C); 2) водой (при 500 °C). В обеих реакциях образуются соединения кремния(+4).

Кремний является окислителем только в реакциях с металлами (при сплавлении). Образующиеся соединения называют силицидами, например:



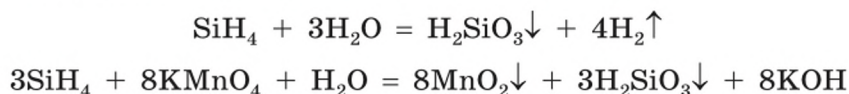
Кремний с водородом непосредственно не реагирует.

## 19.8. Соединения кремния

Соединения водорода с кремнием называют *силанами*, они представляют собой аналоги алканов и имеют общую формулу  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Силаны значительно более реакционноспособны, чем алканы, в отли-



чие от них имеют характерный запах и токсичны. Простейший представитель силанов — моносилан  $\text{SiH}_4$ , который часто называют просто силаном. Силан гидролизует горячий водой, горит на воздухе и окисляется нейтральным раствором перманганата калия:



Составьте уравнение реакции горения силана.

Силан получают только косвенным путём, он образуется, например, при гидролизе силицидов:



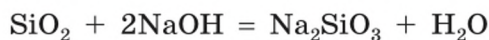
В природе кремний встречается исключительно в виде соединений с кислородом полимерного строения: оксида кремния(IV), представленного в основном кварцем, силикатов и кремниевых кислот. Структурной единицей этих соединений служит так называемый кремнекислородный тетраэдр (рис. 19.4).

В центре воображаемого тетраэдра находится атом кремния, образующий четыре связи с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. В полимерах каждый атом кислорода, в свою очередь, соединён с атомом кремния другого кремнекислородного тетраэдра. Различные способы сочетания кремнекислородных тетраэдров между собой, а также их число определяют существование достаточно широкого спектра кремнийсодержащих соединений.

Оксид кремния(IV) — одно из наиболее распространённых соединений кремния, существующее в виде многих полиморфных модификаций. В природе встречаются в основном кварц и кремнезём.

Оксид кремния(IV) — кислотный оксид, однако с водой в реакцию не вступает. Кристаллическая форма оксида кремния(IV) менее активна, чем аморфная.

Аморфный оксид кремния(IV) растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием силикатов:



Оксид кремния(IV) — слабый окислитель и восстанавливается только сильными восстановителями при значительном нагревании, например:

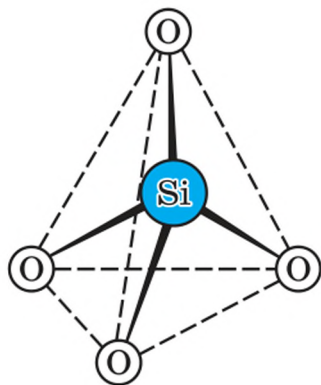
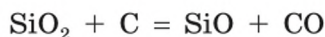
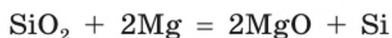


Рис. 19.4. Схема строения кремнекислородного тетраэдра

Восстановление оксида кремния(IV) активными металлами (магний, алюминий) лежит в основе получения кремния:



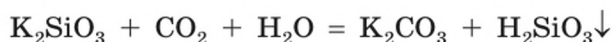
Обе реакции проводят в отсутствие воздуха.

Поступление в организм человека пыли, содержащей оксид кремния(IV), вызывает диффузные склеротические изменения в лёгких. Такая патология получила название «силикоз». Критической считается концентрация 150 мг оксида кремния(IV) на 100 мг сухой ткани лёгких.

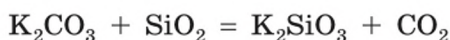
Составьте уравнения реакций получения кремния: 1) восстановлением кремнезёма алюминием; 2) взаимодействием хлорида кремния(IV) с парами цинка.

Существуют разные по составу кремниевые кислоты и силикаты. При взаимодействии растворимых силикатов состава  $\text{Me}_2\text{SiO}_3$ , где Me — щелочные металлы, с водными растворами сильных кислот осаждаются кремниевые кислоты переменного состава  $m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кремниевая кислота не растворяется в воде.

При получении кремниевой кислоты из разбавленных растворов образуется в основном полимер состава  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ , существующий преимущественно в виде коллоидного раствора. Формула  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , приписываемая кремниевой кислоте, условна, так как мономер такого состава (метакремниевая кислота) из раствора выделить не удаётся. Кремниевая кислота — слабый электролит. Её вытесняют из водных растворов солей даже такие слабые кислоты, как, например, угольная:



В противоположном направлении процесс может протекать при сплавлении при высокой температуре карбоната щелочного металла и оксида кремния(IV):



Реакция протекает за счёт очень большой разницы в летучести оксидов углерода и кремния (напомним, температура возгонки оксида углерода(IV) равна  $-78,5^\circ\text{C}$ , температура кипения оксида кремния(IV) —  $2950^\circ\text{C}$ ). Таким образом, нелетучий кислотный оксид вытесняет летучий кислотный оксид из соли.

Растворимые силикаты подвергаются в водных растворах сильному гидролизу по аниону с образованием щелочного раствора.

Составьте уравнение реакции совместного гидролиза хлорида аммония и силиката калия.

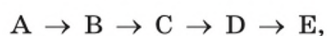
Смесь кремниевых кислот постепенно теряет воду даже при комнатной температуре. Полученную при умеренном нагревании частично обезвоженную и высушенную смесь поликремниевых кислот называют



*силикагелем.* Силикагель используют в качестве адсорбента. Он способен улавливать некоторые газы и пары воды. Пакетики с силикагелем (белый порошок) можно увидеть в упаковках с бытовой электронной аппаратурой и в коробках с дорогой обувью.

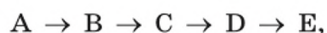
### УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления, в соответствии со схемой:



где все вещества содержат углерод; А и Е — кислые соли; В и D — средние соли.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления, в соответствии со схемой:



где все вещества содержат углерод; А и Е — средние соли; В и D — кислые соли.

3. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:

кремнезём → силицид магния → силан → кремнезём → силикат натрия

### ЗАДАЧИ

1. К 54,1 мл 20,8%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,12 г/мл) добавили карбонат кальция. В результате реакции выделилось 1,12 л газа (н. у.). Рассчитайте состав полученного раствора в массовых долях.

2. Смешали 150 г раствора хлорида кальция и 200 г раствора карбоната калия. В надосадочной жидкости оказалась только одна соль — хлорид калия, её массовая доля составила 4,39 %. Какой объём углекислого газа (н. у.) необходим для полного растворения выпавшего осадка?

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

*Выполните задание, работая в группах по 5—6 человек.*

Определение последовательности, в которой все вещества связаны только окислительно-восстановительными реакциями.

Вариант 1. Расположите в такой последовательности карбонат натрия, два оксида углерода и графит. Составьте уравнения всех реакций.

Вариант 2. Расположите в такой последовательности кремний, силикат калия, оксид кремния(IV), силан. Составьте уравнения всех реакций.

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Угольная кислота может реагировать с каждым из двух веществ

1) гидроксидом кальция и оксидом кремния(IV)

2) карбонатом натрия и силикатом калия

3) карбонатом кальция и силикатом кальция

4) нитратом кальция и гидроксидом натрия

2. Раствор карбоната аммония реагирует с каждым из двух веществ

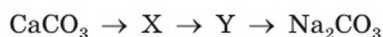
1)  $\text{HI}$  и  $\text{NaOH}$

3)  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaF}_2$

2)  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_3$

4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

3. В схеме превращений



веществами X и Y являются

1) оксид углерода(II)

4) карбонат калия

2) гидрокарбонат натрия

5) карбид кальция

3) углекислый газ

4. Установите соответствие между формулами реагентов и продуктов их взаимодействия.

**Формулы реагентов**

**Формулы продуктов взаимодействия**

A)  $\text{Mg}$  и  $\text{CO}_2$

1)  $\text{MgCO}_3$

Б)  $\text{Mg}$  и  $\text{SiO}_2$

2)  $\text{Mg}_2\text{Si}$

В)  $\text{Mg}$  и  $\text{Si}$

3)  $\text{MgO}$  и  $\text{Si}$

Г)  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$

4)  $\text{MgO}$  и  $\text{C}$

5)  $\text{MgSiO}_3$

5. Характерные свойства оксида кремния(IV)

1) сильный окислитель

2) сильный восстановитель

3) в реакции с водой образует кремниевую кислоту

4) растворяется в плавиковой кислоте

5) при сплавлении с мелом вытесняет из него углекислый газ

6) твёрдое и тугоплавкое вещество

## § 20. Металлы IA- и IIA-групп

### 20.1. Общая характеристика элементов

Металлы IA- и IIA-групп периодической системы химических элементов относят к блоку s-элементов. Электронная конфигурация внешнего слоя атомов элементов IA-группы —  $ns^1$ .

Атомы щелочных металлов имеют наибольшие атомные радиусы и наименьшие значения энергии ионизации среди остальных элементов того же периода, т. е. они легче всех отдают свой электрон, превращаясь в соответствующий катион. Степень окисления всех металлов IA-группы в соединениях постоянна (+1).

Электронная конфигурация атомов элементов IIA-группы в основном состоянии передаётся формулой  $ns^2$ . При возбуждении один из электронов переходит на  $np$ -орбиталь, в результате чего возникает электронная конфигурация  $ns^1np^1$ , соответствующая степени окисления +2.

Элементы 2-го периода (литий и бериллий) несколько отличаются по свойствам от элементов 3-го периода (натрия и магния), потому что



катионы лития  $\text{Li}^+$  и бериллия  $\text{Be}^{2+}$  содержат завершённую двухэлектронную оболочку, а катионы натрия  $\text{Na}^+$  и магния  $\text{Mg}^{2+}$  — восьмиэлектронную. Бериллий образует только ковалентные связи. Его соединение с наиболее электроотрицательным элементом — фтором ( $\text{BeF}_2$ ) имеет молекулярное строение.

Металлические свойства в периодах ослабевают с увеличением порядкового номера, поэтому каждый элемент IIА-группы обладает меньшей металличностью по сравнению с левым соседом по периодической системе химических элементов. Однако в общежитийском смысле они в большей степени похожи на металлы, чем щелочные металлы: они тяжелее воды, твёрже; магний, например, можно держать в руках без ущерба для здоровья.

В группах сверху вниз атомный радиус увеличивается, а энергия ионизации уменьшается, т. е. усиливаются металлические свойства. Различия в свойствах элементов IIА-группы более выражены, чем в свойствах элементов IA-группы.

Все биогенные s-металлы входят в десятку наиболее распространённых элементов земной коры. Хлориды калия и натрия встречаются в природе в виде галита, или каменной соли ( $\text{NaCl}$ ), сильвина ( $\text{KCl}$ ), сильвинита ( $\text{KCl}$  с примесью  $\text{NaCl}$ ), карналлита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Натрий в природе находится также в виде карбоната (трона,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и сульфата (мирабилита,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Наиболее распространённые минералы магния — оливин  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ; чистый карбонат магния  $\text{MgCO}_3$  в виде магнезита встречается реже. В поверхностных слоях месторождений каменной соли содержатся смешанные сульфаты и хлориды магния, например полигалит  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее распространённый минерал кальция — кальцит  $\text{CaCO}_3$ , представленный различными осадочными породами, среди которых известняк, мрамор, мел. В природе широко встречается сульфат кальция: гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , алебастр  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ангидрит  $\text{CaSO}_4$ . Фосфаты кальция представлены апатитами и фосфоритами, а фторид — флюоритом.

## 20.2. Физические и химические свойства простых веществ

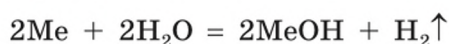
Щелочные металлы серебристо-белого цвета, в тонком слое натрий и калий имеют фиолетовый, а цезий — светло-жёлтый оттенок. В газообразном состоянии щелочные металлы имеют разнообразную окраску, например, натрий — пурпурно-красную, калий — сине-зелёную. Все щелочные металлы мягкие: литий менее твёрдый, чем тальк, а цезий похож на воск. Щелочные металлы имеют небольшую плотность: литий, натрий и калий легче воды. Физические свойства наиболее распространённых металлов IA- и IIА-групп приведены в таблице 20.1.

Таблица 20.1

Температуры плавления, кипения и плотность наиболее распространённых металлов IA- и IIA-групп

Параметр	Металлы				
	Натрий	Калий	Магний	Кальций	Барий
Температура плавления, °C	98	63	651	850	710
Температура кипения, °C	886	760	1107	1480	1640
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,97	0,85	1,74	1,54	3,76

Металлы IA-группы — сильные восстановители, они бурно реагируют с водой, образуя щёлочь и водород, при этом выделяется значительное количество теплоты:



При взаимодействии с водой даже небольшого количества калия происходит воспламенение водорода.

При попадании в воду больших количеств щелочных металлов происходит взрыв, воспламенившиеся кусочки металлов вызывают тяжёлые, долго не заживающие ожоги.

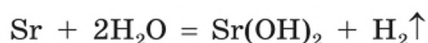
Бериллий пассивируется в холодной воде, в кипящей воде медленно растворяется, образуя смесь оксида и гидроксида. Магний на холоду практически не реагирует с водой, однако при нагревании реакция протекает достаточно быстро:



Скорость растворения магния увеличивается в присутствии солей аммония:



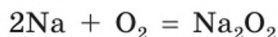
Другие металлы IIA-группы — кальций, стронций, барий, называемые *щелочноземельными металлами*, реагируют с водой даже на холоду, образуя щёлочи, например:



Литий, натрий и калий горят в сухом кислороде только после предварительного нагревания, на воздухе калий самовоспламеняется. Изменение активности щелочных металлов можно проследить на примере реакции горения. Литий образует оксид, натрий — пероксид, а калий — надпероксид (степень окисления кислорода равна  $-1/2$ ):



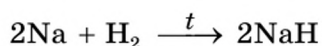
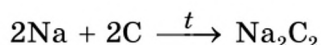
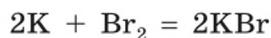




Литий при комнатной температуре реагирует с азотом, образуя нитрид:



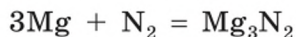
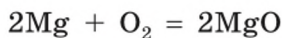
Щелочные металлы бурно реагируют со многими неметаллами — галогенами, кислородом, серой, фосфором, углеродом, водородом:



В целом эти свойства повторяют и металлы IIА-группы: они реагируют со всеми галогенами, образуя галогениды  $\text{MeX}_2$ ; с серой, образуя сульфиды  $\text{MeS}$ ; с графитом, образуя карбиды ( $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{BaC}_2$ ). В большинстве случаев для реакций требуется первоначальное нагревание (кроме реакций с фтором и в некоторых случаях с хлором). Все металлы IIА-группы, кроме бериллия, реагируют с водородом, образуя гидриды  $\text{MeH}_2$ .

Металлы IIА-группы также окисляются кислородом воздуха. На поверхности бериллия образуется прочная оксидная плёнка, защищающая его от дальнейшего окисления. Оксидная плёнка образуется и на поверхности магния, но она менее прочная. Все металлы IIА-группы загораются на воздухе при накаливании (температура воспламенения уменьшается от бериллия до бария). Барий воспламеняется на воздухе при ударе. Во всех случаях наряду с оксидом образуется также нитрид, так как при горении выделяется большое количество теплоты, температура увеличивается и достигает значений, требуемых для инициации реакции с азотом воздуха.

Магний загорается при температуре 600 °С и горит ослепительно-белым пламенем. На заре фотографии эту реакцию использовали для увеличения освещённости при съёмках («магниевая вспышка»). При температуре около 800 °С начинается реакция с азотом:

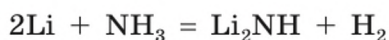


Только барий при сгорании образует смесь оксида ( $\text{BaO}$ ) и пероксида ( $\text{BaO}_2$ ).

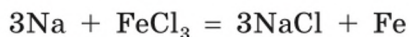
На воздухе щелочные и щелочноземельные металлы быстро реагируют с парами воды, образуя гидроксиды, которые под действием углекислого газа переходят в карбонаты.

Для предохранения от окисления щелочные металлы, кроме лития, хранят под слоем керосина. Литий легче керосина ( $\rho = 0,54 \text{ г/см}^3$ ) и плавает на его поверхности, для хранения литий покрывают слоем парафина. Кальций обычно хранят в герметически закрытых склянках без слоя изолирующей жидкости. Бериллий и магний достаточно устойчивы к компонентам окружающей среды (кислород, вода, углекислый газ) и не требуют особых условий хранения.

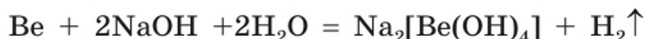
При нагревании щелочные металлы реагируют с аммиаком, образуя амиды. Температуры, необходимые для проведения этих реакций, закономерно понижаются по мере увеличения активности металлов:



Щелочные и щелочноземельные металлы могут вытеснять другие, менее активные металлы из их солей только в расплавах (преимущественно хлоридов), например:



Бериллий единственный из *s*-металлов образует оксид и гидроксид с амфотерными свойствами, он растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя тетрагидроксобериллат-ион:

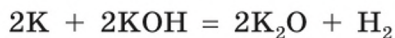


### 20.3. Свойства соединений металлов IA- и IIA-групп

Оксиды всех *s*-металлов, за исключением бериллия, обладают только основными свойствами; они реагируют практически со всеми кислотами. Оксид бериллия, обладающий амфотерными свойствами, растворяется в щелочах:



Оксиды натрия и калия получают косвенным путём, например:



(обе реакции протекают при повышенной температуре).

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой, образуя щёлочи.

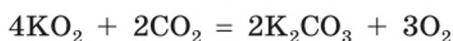
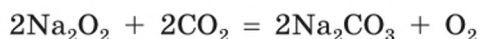
Составьте уравнения реакций взаимодействия с водой: 1) оксида лития; 2) оксида бария.



Гидроксиды щелочноземельных металлов растворяются хуже, чем гидроксиды щелочных металлов. Сравните растворимость при 20 °С: КОН — 112 г в 100 г воды; Са(ОН)<sub>2</sub> — 0,165 г в 100 г воды. Гидроксиды калия, натрия, бария и кальция — типичные основания; они вступают во все реакции, характерные для этого класса соединений.

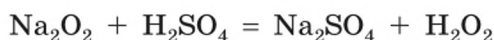
Оксид магния обратимо реагирует с водой. Гидроксид магния — малорастворимое основание средней силы, поэтому соли магния гидролизуются по катиону, но в очень незначительной степени, а изменение концентрации ионов магния не сказывается существенно на величине рН.

Пероксиды и надпероксиды диспропорционируют в присутствии углекислого газа:



Эти реакции используют для регенерации воздуха в замкнутых пространствах (например, в подводных лодках, на космических станциях). Порознь эти реакции не применяют, так как в ходе первой из них общее давление уменьшается, а в ходе второй — увеличивается. Для поддержания общего давления постоянным используют смесь пероксида и надпероксида в молярном соотношении 1 : 2.

При обработке пероксида натрия серной кислотой на холоду образуется пероксид водорода:

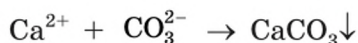


Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде; малорастворимы фосфат и карбонат лития, перхлорат калия КСlО<sub>4</sub>.

В результате выветривания минералов соединения кальция и магния содержатся в большинстве природных вод, обуславливая их жёсткость. Различают временную жёсткость (карбонатную) и постоянную (некарбонатную). Временная жёсткость обусловлена наличием в растворе ионов магния Mg<sup>2+</sup> и кальция Са<sup>2+</sup>, заряд которых компенсирован гидрокарбонат-ионами. При кипячении происходит образование осадка карбонатов магния и кальция (накипи), в результате чего концентрация ионов магния Mg<sup>2+</sup> и кальция Са<sup>2+</sup> в воде уменьшается:

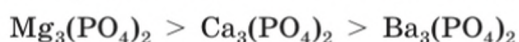


Постоянная жёсткость обусловлена содержанием сульфатов и хлоридов магния и кальция, реже — других солей. Постоянную жёсткость устраняют добавлением карбоната натрия, в результате чего образуются осадки карбонатов:



Суммарная концентрация ионов магния  $Mg^{2+}$  и кальция  $Ca^{2+}$  в жёсткой воде больше 10 ммоль/л, а в мягкой — меньше 2 ммоль/л. Промежуточные значения отвечают воде средней жёсткости.

Ионы магния и щелочноземельных металлов образуют достаточно большое количество малорастворимых солей: карбонаты  $MeCO_3$ , оксалаты  $MeC_2O_4$ , сульфиты  $MeSO_3$ , фосфаты  $Me_3(PO_4)_2$ , фториды  $MeF_2$ . Перечисленные соли кальция менее растворимы, чем соли магния (с одним и тем же анионом). Растворимость фосфатов уменьшается в ряду



В отличие от магния щелочноземельные металлы образуют малорастворимые сульфаты  $MeSO_4$ . Их растворимость также закономерно понижается в ряду



В других рядах такой чёткой закономерности нет. Ионы магния и щелочноземельных металлов образуют также нерастворимые соли с высшими карбоновыми кислотами, например стеариновой  $Me(C_{17}H_{35}COO)_2$ .

Соединения щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя горелки в характерный цвет: литий — в малиновый, натрий — в жёлтый, калий — в фиолетовый, кальций — в кирпично-красный, барий — в жёлто-зелёный.

## 20.4. Применение и медико-биологическое значение\*

**Литий.** Соли лития (карбонат, цитрат, оксибутират) применяют для купирования острых маниакальных возбуждений. Бензоат лития входит в состав препарата «Уродан», применяемого для лечения подагры и почечнокаменной болезни. Литиевая соль никотиновой кислоты (литонит) применяется для уменьшения влечения к алкоголю, ослабления явлений *абстиненции* и при острой алкогольной интоксикации. Токсическая доза лития составляет 0,2 г. Ионы  $Li^+$  — биологические антагонисты ионов  $Na^+$ , поэтому токсическое действие лития усиливается при недостатке ионов натрия.

**Натрий и калий.** Эти металлы входят в состав достаточно большого числа силикатных минералов, таких, как полевые шпаты (ортоклаз  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , альбит  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), цеолиты (натролит  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) и др. Силикаты играют огромную роль в распределении этих элементов в планетарном масштабе. Они подвергаются постепенному разложению под действием компонентов атмосферы — углекислого газа и воды, например:





В результате выветривания силикатов образуются залежи глины (алюмосиликаты  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и песка (кремнезём  $\text{SiO}_2$ ), а щелочные металлы переходят в легко растворимую форму (карбонаты). Ионы калия  $\text{K}^+$  удерживаются почвой, сформированной глиной, песком и продуктами разложения растительных и животных организмов. Из почвы ионы калия активно поглощаются растениями. При истощении почвы ионами калия в неё вносятся калийные удобрения, например хлорид калия. Ионы натрия  $\text{Na}^+$  остаются в водном растворе преимущественно вместе с хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$ , откуда попадают в реки, а затем в моря и океаны. Массовая доля хлорида натрия в воде океанов примерно постоянна и составляет  $\approx 2,8\%$ . Калия содержится в океанической воде примерно в 40 раз меньше, чем натрия, а в растениях примерно в 10 раз больше, чем натрия.

Ионы калия  $\text{K}^+$  и натрия  $\text{Na}^+$  примерно в одинаковых количествах поступают в организм животных, в том числе и человека. Ионы натрия находятся преимущественно в межклеточной жидкости, а ионы калия — во внутриклеточной жидкости, их концентрации в жидкостях организма человека представлены в таблице 20.2.

Таблица 20.2

Концентрация ионов натрия и калия в жидкостях организма

Жидкость	Концентрация ионов натрия, ммоль/л	Концентрация ионов калия, ммоль/л
Межклеточная жидкость	145	10
Внутриклеточная жидкость	4	160
Желчь	145	5
Женское молоко	14	16
Пот	75	5
Секрет поджелудочной железы	148	7

Для живых организмов характерна калий-натриевая ионная асимметрия. Диффузия протекает по градиенту концентрации: для выравнивания концентраций по обе стороны мембраны ионы натрия  $\text{Na}^+$  стремятся проникнуть внутрь клетки, а ионы калия  $\text{K}^+$  — в межклеточную жидкость. В биологической химии транспорт веществ через мембрану по градиенту концентрации называют *пассивным транспортом*.

Для поддержания более высокой концентрации ионов натрия  $\text{Na}^+$  с внешней стороны мембраны и ионов калия  $\text{K}^+$  с внутренней стороны необходимо постоянное перемещение этих ионов против градиентов концентраций, так называемый *активный транспорт*. Такой про-

цесс требует затрат энергии и может протекать только в сопряжении с гидролизом АТФ, сопровождающимся значительной убылью энергии Гиббса. Транспортную функцию выполняет фермент  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФаза. Гидролиз одной молекулы АТФ обеспечивает транспорт через мембрану трёх ионов натрия  $\text{Na}^+$  из клетки в межклеточную жидкость и двух ионов калия  $\text{K}^+$  в противоположном направлении.

Неравноценный перенос заряженных частиц через мембрану приводит к появлению скачка электрического потенциала на границе клетки: внутренняя сторона клеточной мембраны заряжена отрицательно по отношению к внешней стороне, разность потенциалов составляет около 80 мВ. Разность потенциалов обеспечивает сокращение мышц и передачу нервных импульсов. Активный транспорт ионов натрия  $\text{Na}^+$  и калия  $\text{K}^+$  через клеточную мембрану чрезвычайно важен для функционирования живого организма. В организме человека в состоянии покоя на эти цели расходуется примерно  $1/3$  молекул АТФ.

При охлаждении крови до  $0^\circ\text{C}$  активность  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазы падает до нуля, градиент концентраций исчезает и клеточные мембраны форменных элементов крови полностью деполяризуются. При нагревании охлаждённой крови активность фермента восстанавливается и как следствие — восстанавливаются градиент концентраций ионов натрия  $\text{Na}^+$  и калия  $\text{K}^+$  и потенциал мембраны. При гибели организма градиент концентраций ионов натрия  $\text{Na}^+$  и калия  $\text{K}^+$  быстро исчезает.

Содержание объёма плазмы регулируется содержанием ионов натрия. Все без исключения кровезамещающие жидкости содержат ионы натрия.

Большинство продуктов питания богаты калием и бедны натрием (табл. 20.3).

Таблица 20.3

Примерное содержание ионов натрия и калия в продуктах питания

Продукты питания	Масса элемента в мг на 100 г продукта		Отношение калий : натрий
	Натрий	Калий	
Рыба	80	300	3,75
Мясо	70	350	5,0
Молоко	50	150	3,0
Хлеб	400	200	0,5
Картофель	30	570	19,0
Овощи	20	200	10,0
Фрукты	25	250	10,0



Молярное отношение  $K : Na$  в организме должно поддерживаться примерно постоянным. Известно, что при увеличении доли растительной пищи в рационе питания увеличивается потребность в поваренной соли. Травоядные животные нуждаются в хлориде натрия существенно больше, чем хищники.

Потребность организма человека в ионах калия (2,5—5 г) полностью удовлетворяется его содержанием в основных продуктах питания. Максимальное количество калия содержится в растениях семейства бобовых (горох, фасоль).

Суточная потребность человека в ионах натрия составляет около 1 г. Продукты питания (без добавления поваренной соли) обеспечивают примерно 0,8 г. Дефицит ионов натрия восполняется потреблением поваренной соли; поступление ионов натрия за счёт добавления в пищу хлорида натрия в среднем достигает 4—6 г. Поваренную соль стали добавлять в пищу только примерно 2000 лет назад в качестве вкусовой приправы; в древности люди соль в пищу не употребляли. Долгое время соль была дефицитной и дорогой.

Оптимальному суточному потреблению натрия, составляющему 4 г (0,8 г с продуктами питания + 3,2 г с поваренной солью), соответствует масса хлорида натрия, равная примерно 8 г. Избыток натрия вызывает «синдром китайских ресторанов», заключающийся в головной боли, ощущении жжения, сокращении мышц лица и груди. Систематическое потребление с пищей большого количества хлорида натрия (30—60 г) может вызвать повышение артериального давления.

В некоторых случаях в организме фиксируется недостаток калия — гипокалиемия. Для восполнения недостатка калия используют хлорид калия. В некоторых странах поваренная соль выпускается с добавлением хлорида калия с целью снижения негативного воздействия избытка ионов натрия. Такую соль рекомендуют использовать при выпечке хлеба и других изделий из теста для исправления соотношения  $K : Na$  в готовом продукте. Гипокалиемия может возникать при существенном избытке натрия в организме. Избыток ионов калия токсичен для организма: токсическая доза составляет 6 г, а летальная — 14 г.

**Бериллий.** Соединения бериллия высокотоксичны. Ионы бериллия угнетают активность многих важных ферментов. При поступлении в организм ионы бериллия образуют фосфат, существующий в межклеточной жидкости в коллоидно-дисперсном состоянии. Соединения бериллия в силу их ковалентности легко проникают во все клетки и их ядра, повреждая липидные компоненты мембраны. В ядрах клеток соединения бериллия снижают активность ДНК-полимеразы. Таким образом, соединения бериллия оказывают цитотоксическое действие, кроме того, они канцерогенны.

**Магний.** Сплавы электрон и магнилий, содержащие магний, обладают очень ценными свойствами: они лёгкие, не подвержены коррозии, прочные, не намагничиваются, не искрят при ударах. Сплавы магния широко используют в производстве транспортных средств, особенно самолётов.

Магний — жизненно необходимый элемент абсолютно для всех известных форм жизни. Роль магния в живой природе уникальна: он входит в состав хлорофилла, ключевого вещества фотосинтеза. В результате фотосинтеза на Земле ежегодно из 200 млрд т углекислого газа образуется 145 млрд т кислорода и 100 млрд т углеводов. Как уже упоминалось в § 3, фотосинтез — несамопроизвольный процесс ( $\Delta G > 0$ ), для его протекания необходима солнечная энергия.

Магний — преимущественно внутриклеточный элемент. Интересен тот факт, что практически все клетки всех организмов поддерживают концентрацию свободных ионов магния  $Mg^{2+}$  на уровне 1 ммоль/л. Эту способность клетки сохраняют в среде как с повышенной концентрацией ионов магния (морская вода, 50 ммоль/л), так и с пониженной концентрацией, вплоть до 0,001 ммоль/л. В многоклеточных организмах концентрация свободных ионов магния  $Mg^{2+}$  вне клетки находится примерно на том же уровне: 1 ммоль/л. Обратим внимание, что в данном случае речь идёт исключительно о концентрации свободных ионов магния, т. е. не связанных в комплексные соединения. Большая часть ионов магния внутри клетки находится в связанном состоянии. В организме человека суммарная концентрация магния внутри клетки в 10—15 раз превышает концентрацию ионов магния в плазме.

Во всех реакциях, связанных с участием АТФ, реагируют и образуются не АТФ и АДФ, а их комплексы с ионом магния. Ни один принципиальный метаболический путь не осуществляется без АТФ, следовательно, и без ионов магния.

В медицинской практике соединения магния используют для снижения кислотности желудочного сока, в частности оксид магния  $MgO$  и основной карбонат магния  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$ , известный под названием «белая магнезия». Гептагидрат сульфата магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  при внутривенном введении снижает артериальное давление, а при приёме внутрь оказывает слабительное действие.

**Кальций.** Соединения кальция издавна применяют в качестве строительных материалов, они входят в состав цемента и бетонов. Большинство сортов стекла содержит кальций. Сплав свинца с кальцием используют для изготовления подшипников.

В организме человека кальций имеет наибольшую массу из всех элементов-металлов. Костная ткань содержит до 99 % всех атомов кальция. В мягких тканях примерно половина ионов кальция нахо-



дится в составе комплексов с белками и некоторыми анионами кислот, а другая половина — в свободном ионизированном состоянии.

Кальций — внеклеточный элемент. Пониженная (*гипокальциемия*) и повышенная концентрация ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  (*гиперкальциемия*) часто служат первыми проявлениями самых разных патологических процессов. При гипокальциемии повышается возбудимость нервов и мышц, приводящая к судорогам.

Ионы кальция в организме передают сигналы внутрь клетки; они участвуют также в процессе свёртывания крови.

Соединения кальция применяют в медицине. Полугидрат сульфата кальция  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  используют для изготовления фиксирующих повязок в хирургии. Поглощая воду, он переходит в быстро затвердевающий гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Некоторые соли кальция используют как общеукрепляющие препараты, например глюконат кальция и глицерофосфат кальция. Хлорид кальция в виде водного раствора — противоаллергическое средство.

**Барий.** Ион бария  $\text{Ba}^{2+}$  — мышечный яд. Отравление обуславливается водорастворимыми солями бария, а также солями, растворимыми в соляной кислоте, т. е. в желудочном содержимом. Токсической дозой считается 0,2 г бария, летальной — 3,7 г.

В медицине используют только нерастворимый сульфат бария как рентгеноконтрастное вещество при обследовании желудочно-кишечного тракта.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:

1) бромид калия → калий → гидрид калия → гидроксид калия → гидроксид калия → карбонат калия → сульфат калия → бромид калия;

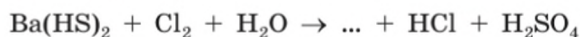
2) сульфид бария → хлорид бария → нитрат бария → оксид бария → гидроксид бария → гидросульфид бария → ацетат бария → сульфит бария → иодид бария → бромид бария → сульфат бария;

3) нитрид магния → сульфат магния → нитрат магния → оксид магния → хлорид магния;

4) натрий  $\xrightarrow{\text{O}_2}$  A  $\xrightarrow{\text{CO}_2}$  B  $\xrightarrow{\text{SO}_2}$  C  $\xrightarrow{\text{CaCl}_2}$  D.

2. Смешали растворы карбоната калия и сульфата железа(III). После выделения газа и отделения осадка в растворе осталось только одно вещество. Этот раствор обработали нитратом бария. После выпаривания вновь образовавшегося раствора получили сухой остаток, который прокалили. Выделившийся при этом газ ввели в реакцию с натрием. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:



Укажите окислитель и восстановитель.

## ЗАДАЧИ

1. Водный раствор, содержащий хлориды магния и бария, обработали избытком раствора сульфата натрия, при этом образовалось 932 г осадка. При обработке такого же раствора той же массы избытком раствора карбоната натрия образовалось 956 г осадка. Чему равна масса хлорида магния в исходной смеси?

2. Раствор гидрокарбоната калия нагрели до прекращения выделения углекислого газа, в результате чего получился раствор карбоната калия массой 480 г с массовой долей 2,76 %. Вычислите массу пероксида натрия, который может вступить в реакцию с выделившимся углекислым газом.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

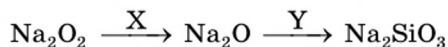
1. Что объединяет такие города, как Соликамск, Зальцбург и Марсель? Необходимые дополнительные сведения найдите в различных источниках информации, включая интернет-ресурсы. (Ответьте на вопрос и подготовьтесь к его обсуждению в классе.)

2. Синтез веществ с использованием ограниченного набора реагентов.

Какие 10 соединений бария можно получить, имея в распоряжении только воду, карбонат бария и хлорид аммония? (Выполните задание, работая в группах по 5–6 человек.)

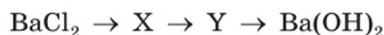
## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Гидроксид магния реагирует
- 1) с соляной кислотой и кислородом
  - 2) с плавиковой кислотой и сульфатом калия
  - 3) с аммиаком и нитратом серебра
  - 4) с фосфорной кислотой и иодоводородом
2. В схеме превращений



веществами X и Y могут быть соответственно

- 1) X—H<sub>2</sub> и Y—SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O
  - 2) X—NaOH и Y—CaSiO<sub>3</sub>
  - 3) X—NaH и Y—K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>
  - 4) X—Na и Y—SiO<sub>2</sub>
3. В схеме превращений



веществами X и Y являются

- 1) сульфат бария
- 2) иодид бария
- 3) оксид бария
- 4) нитрат бария
- 5) гидрид бария

4. Установите соответствие между формулой вещества и реагентами, с которыми оно может взаимодействовать.

**Формула вещества**

- А) LiH  
Б) BaCl<sub>2</sub>(р-р)  
В) NaOH(р-р)  
Г) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(р-р)

**Реагенты**

- 1) гидроксид магния, водород  
2) кислород, соляная кислота  
3) нитрат бария, фосфорная кислота  
4) гидрокарбонат натрия, серная кислота



- 5) оксид кальция, хлорид натрия  
6) сульфат натрия, нитрат серебра
5. Гидроксид натрия вступает в реакцию
- |                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| 1) с кремниевой кислотой | 4) с гидроксидом магния |
| 2) с магнием             | 5) с оксидом бериллия   |
| 3) с бериллием           | 6) с карбонатом бария   |

## § 21. Алюминий

### 21.1. Характеристика элемента и простого вещества

Алюминий — элемент 3-го периода IIIA-группы периодической системы химических элементов. Алюминий — третий после кислорода и кремния по распространённости элемент земной коры, на долю его атомов приходится 6,6 % от всех атомов земной коры. Основная масса алюминия находится в составе различных алюмосиликатов:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$  и т. д.

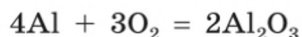
Электронная конфигурация атома в основном состоянии  $[Ne]3s^23p^1$ ; при возбуждении один 3s-электрон переходит на 3p-подуровень, в результате чего возникает конфигурация с тремя неспаренными электронами:  $[Ne]3s^13p^2$ . Именно поэтому алюминий имеет в соединениях постоянную степень окисления +3.

Алюминий — серебристо-белый металл, лёгкий и прочный (температура плавления — 660 °С, температура кипения — 2500 °С, плотность — 2,7 г/см<sup>3</sup>).

Алюминий — один из важнейших металлов нашей цивилизации. По совокупному мировому производству (больше 15 млн т в год) он занимает второе место после железа. Минералы, имеющие промышленное значение, — бокситы, содержащие метажидроксид алюминия  $AlO(OH)$ .

По положению в ряду стандартных электродных потенциалов алюминий весьма активный металл с выраженными восстановительными свойствами. Однако при обычных условиях он достаточно инертен, так как покрыт тонкой защитной плёнкой оксида  $Al_2O_3$  толщиной примерно в  $1 \cdot 10^{-5}$  мм. Эта плёнка предохраняет алюминий от воздействия воздуха, воды, концентрированных серной и азотной кислот.

Мелкоизмельчённый алюминий после достижения температуры воспламенения сгорает на воздухе с выделением большого количества теплоты:



Оксидную плёнку можно снять механически, например процарапав гвоздём поверхность алюминия под водой, или же амальгамированием — нанесением ртути. После снятия оксидной плёнки легко протекает реакция окисления алюминия водой:



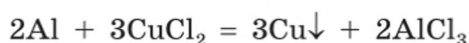
Алюминий окисляется многими неметаллами, образуя галогениды, нитрид, сульфид, карбид.

Составьте уравнения реакций окисления алюминия следующими веществами: 1) азотом; 2) серой; 3) графитом, 4) иодом.

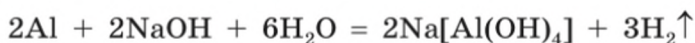
Концентрированные растворы серной и азотной кислот стабилизируют оксидную плёнку, несколько увеличивая её толщину, поэтому алюминий с концентрированными растворами серной и азотной кислот на холоду не реагирует вследствие пассивирования. Пассивирование снимается при нагревании.

Составьте уравнение реакции окисления алюминия азотной кислотой при нагревании, в которой степень окисления окислителя изменяется на три единицы.

Алюминий вытесняет все металлы, кроме металлов IA- и IIA-групп, из водных растворов солей, например:



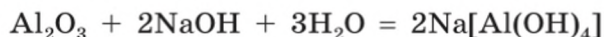
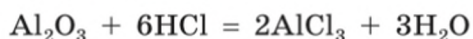
Алюминий легко растворяется в щелочах:



При нагревании алюминий растворяется даже в растворах солей, дающих сильнощелочную реакцию среды вследствие гидролиза (фосфатов и карбонатов щелочных металлов).

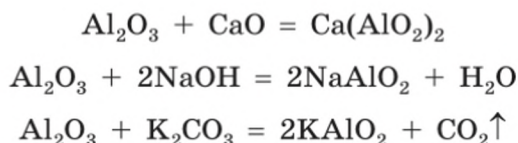
## 21.2. Соединения алюминия

Оксид алюминия — твёрдое вещество белого цвета, амфотерный оксид, образующий соли как в катионной форме  $\text{Al}^{3+}$ , так и в анионной форме —  $\text{AlO}_2^-$  (алюминаты; при сплавлении) или  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (тетрагидроксоалюминаты; в растворах). Из-за химической инертности оксид алюминия не реагирует с водой, разбавленными растворами кислот и щелочей, однако медленно растворяется в концентрированных растворах при нагревании, например:





Алюминаты образуются при сплавлении оксида алюминия с оксидами, гидроксидами и карбонатами металлов IА- и IIА-групп, например:

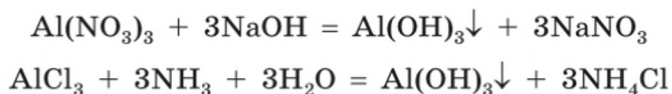


Составьте уравнения реакций, протекающих при сплавлении оксида алюминия: 1) с гидросульфатом калия; 2) с карбонатом кальция.

При выветривании алюмосиликатов образуются глины, содержащие соединения алюминия, поэтому оксид алюминия часто называют *глинозёмом*. Другая природная модификация оксида алюминия — *корунд* — обладает высокой твёрдостью и используется в качестве рабочего материала в шлифовальных и точильных кругах. Мелкораздробленный корунд называют наждаком, его применяют для очистки различных поверхностей, в том числе металлических. Прозрачный корунд, содержащий растворённый оксид хрома(III), — драгоценный камень *рубин* от розового до интенсивно-красного цвета. *Сапфир* — драгоценный камень от голубого до интенсивно-синего цвета — также представляет собой разновидность прозрачного корунда, содержащего соединения железа  $\text{Fe}^{3+}$  или титана  $\text{Ti}^{4+}$ .

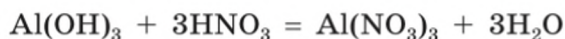
Для оксида алюминия не характерны окислительные свойства. Его восстановление с целью получения алюминия проводят электролитическим путём. Поскольку температура плавления оксида алюминия достаточно высока (около 2050 °С), для уменьшения энергетических затрат проводят электролиз оксида алюминия в расплаве криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Температура плавления этой смеси составляет примерно 950 °С. При производстве алюминия потребляется большое количество электроэнергии, поэтому заводы по производству алюминия располагают, как правило, рядом с гидроэлектростанциями или другими относительно дешёвыми источниками электроэнергии.

Основание, соответствующее оксиду алюминия, — гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Это нерастворимое в воде вещество белого цвета, слабое основание с амфотерными свойствами. Осаждается из растворов солей щёлочью (без избытка) или аммиаком:

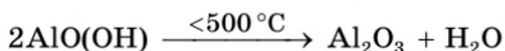
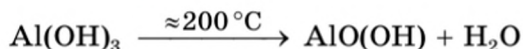


Образующийся студенистый осадок постепенно уплотняется и превращается в кристаллический осадок за счёт потери воды. Такой процесс называют старением осадка.

Гидроксид алюминия хорошо растворяется как в кислотах, так и в водных растворах оснований, например:



Гидроксид алюминия при нагревании разлагается, образуя сначала метагидроксид, а затем оксид:



Гидроксид алюминия — средство, снижающее кислотность желудочного сока, входит в состав некоторых лекарственных препаратов, например препарата «Альмагель».

Алюминий образует соли со многими кислотами. Растворимые соли алюминия гидролизуются по катиону (кислая реакция среды). Сульфид алюминия гидролизуеться полностью, карбонат и сульфит не существуют.

Алюминиево-калиевые квасцы  $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  применяют наружно в качестве вяжущего средства для полосканий, промываний, спринцеваний и т. п. Сульфат алюминия на станциях водоочистки применяют для коагуляции золь органических веществ.

Соединения алюминия достаточно широко используют в косметических средствах: стеараты и силикаты алюминия как наполнители при изготовлении пудр и паст, кристаллогидрат хлорида алюминия входит в состав практически всех дезодорантов.

### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

Алюминий образует нерастворимый фосфат  $\text{AlPO}_4$ , который может накапливаться в миокарде, вызывая нарушения ритма сердечной деятельности. В настоящее время описан ряд патологических состояний, в основе которых лежит избыточное накопление алюминия в тканях, — *алюминоз*. Среднее суточное потребление алюминия составляет около 22 мг, а усваивается только 1 мг. Токсической считается доза, соответствующая 5 г в пересчёте на элементный алюминий.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме:

алюминий → тетрагидроксоалюминат натрия → гидроксид алюминия →  
→ сульфат алюминия → нитрат алюминия → оксид алюминия →  
→ алюминат натрия → бромид алюминия → хлорид алюминия → алюминий.



2. К порошку карбида алюминия добавили соляную кислоту, через образовавшийся раствор пропустили избыток аммиака. Выделившийся белый студенистый осадок обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия, в результате чего получился прозрачный раствор. Этот раствор нагрели до полного удаления воды. Напишите уравнения всех описанных реакций.

## ЗАДАЧИ

1. Смешали 228 г 15%-ного раствора сульфата алюминия и 624 г 5%-ного раствора сульфида натрия. Вычислите массовые доли солей в полученном растворе после полного удаления образовавшегося газа.

2. Сплав железа и алюминия полностью растворили в разбавленном растворе серной кислоты, при этом выделилось 151,2 л (н. у.) газа. При обработке такого же сплава той же массы избытком раствора гидроксида натрия выделилось 100,8 л (н. у.) газа. Вычислите исходную массу сплава.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Синтез веществ с использованием ограниченного набора реагентов.

Имеются вода и карбид алюминия. Выберите дополнительно только одно основание и одну кислоту и получите с использованием четырёх веществ, а также продуктов их взаимодействия следующие вещества: нитрат алюминия, нитрат бария, карбонат бария, гидрокарбонат бария, алюминат бария. (Выполните задание, работая в группах по 5–6 человек.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Алюминий без нагревания вступает в реакцию с каждым из двух веществ  
1) концентрированной серной кислотой, концентрированной фосфорной кислотой  
2) концентрированной соляной кислотой, концентрированным раствором гидроксида натрия

3) концентрированной азотной кислотой, хлором

4) бромом, серой

2. Оксид алюминия вступает в реакцию

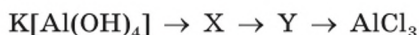
1) с водой

3) с железом

2) с оксидом калия

4) с аммиаком

3. В схеме превращений



веществами X и Y являются

1) нитрат алюминия

4) карбид алюминия

2) сульфат алюминия

5) сульфид алюминия

3) бромид алюминия

4. Установите соответствие между формулой вещества и формулами реагентов, с каждым из которых оно взаимодействует.

**Формула вещества**

A) Al

B)  $\text{AlBr}_3(\text{p-p})$

B)  $\text{Al}_2\text{S}_3$

Г)  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{p-p})$

**Формулы реагентов**

1)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}(\text{p-p})$ ,  $\text{AgF}(\text{p-p})$

2)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})$ ,  $\text{HNO}_3(\text{p-p})$

3)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{p-p})$ ,  $\text{N}_2(\text{г.})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p-p})$

4)  $\text{AgCl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$

5)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl(p-p)}$ ,  $\text{NH}_3(\text{r.})$

6)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3(\text{p-p})$ ,  $\text{Mg}$

5. Гидроксид алюминия получают

1) при действии хлорида алюминия на раствор тетрагидроксоалюмината калия

2) при действии концентрированного раствора щёлочи на оксид алюминия

3) при действии углекислого газа на раствор тетрагидроксоалюмината калия

4) при действии водного раствора бромиды алюминия на гидроксид цинка

5) при действии воды на сульфид алюминия

6) нагреванием аммиака с оксидом алюминия

## § 22. Хром

### 22.1. Характеристика элемента и простого вещества

Хром — достаточно распространённый в земной коре элемент (20-е место среди всех элементов), основной минерал — хромит, или хромистый железняк  $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ .

В периодической системе химических элементов хром располагается в 4-м периоде, в VIВ-группе. Его электронная конфигурация  $3d^5 4s^1$ . Хром в соединениях существует преимущественно в степенях окисления +3 и +6. Менее устойчивы соединения хрома в степени окисления +2. Большинство соединений хрома имеет яркую окраску, что и дало название элементу (от греч. *chrōma* — цвет).

Хром — металл серого цвета, твёрдый (самый твёрдый из всех металлов) и тугоплавкий: температура плавления —  $1890^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $2680^\circ\text{C}$ , плотность —  $7,19 \text{ г/см}^3$ .

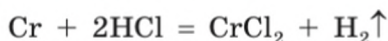
Хром применяют в основном в металлургии. Он придаёт сталям высокую коррозионную устойчивость и входит в состав всех нержавеющих сталей. Некоторые сплавы хрома (нихромы, хромали) используют для изготовления нагревательных элементов печей. Для создания декоративных и антикоррозийных покрытий широко применяют *хромирование* — нанесение тонкого слоя хрома на стальные изделия. Соли хрома применяют для дубления кожи (отсюда пошло название «хромо-вые сапоги») и для изготовления пигментов.

При обычных условиях хром инертен из-за защитной оксидной плёнки на поверхности. При высоких температурах хром окисляется галогенами (с фтором образует  $\text{CrF}_4$ , с хлором —  $\text{CrCl}_3$ ), кислородом ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), серой ( $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ), азотом ( $\text{CrN}$ ).

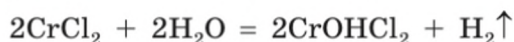
Составьте уравнения реакций хрома: 1) с хлором; 2) с серой; 3) с азотом.



Хром находится в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода и поэтому способен вытеснять водород из хлороводорода и серной кислоты в разбавленных растворах:



Однако в водных растворах соли хрома(II) достаточно быстро окисляются до солей хрома(III) водой и кислородом:



Хром пассивируется концентрированной серной кислотой, азотной кислотой всех концентраций и даже «царской водкой». Пассивирование хрома в горячих кислотах снимается, и он начинает окисляться, образуя соли хрома(III).

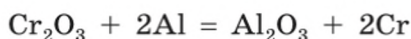
Составьте уравнения реакций хрома при нагревании с концентрированными кислотами: 1) серной — образуется S(+4); 2) азотной — образуется N(+4).

## 22.2. Соединения хрома

Хром образует три оксида: оксид хрома(II)  $\text{CrO}$ , оксид хрома(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$ .

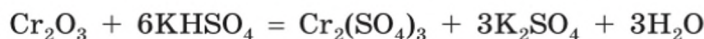
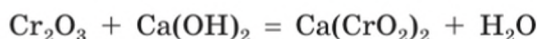
**Оксид хрома(II)**  $\text{CrO}$  — вещество чёрного цвета, обладающее основными и восстановительными свойствами, с водой не реагирует. Гидроксид хрома(II) получают косвенно; это вещество жёлтого цвета, слабое основание. Он вступает в реакцию с разбавленными кислотами, образуя соли хрома(II), неустойчивые в водных растворах.

**Оксид хрома(III)**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — тёмно-зелёный в аморфном состоянии и чёрный с металлическим блеском в кристаллическом состоянии. Восстановлением оксида хрома(III) с помощью алюминия (алюминотермия) получают хром:



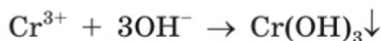
Составьте уравнение реакции восстановления оксида хрома(III) кальцием.

Оксид хрома(III) очень инертное вещество, не реагирующее ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами; в реакции вступает только при нагревании (в расплаве):



Эти реакции иллюстрируют амфотерные свойства оксида хрома(III).

Оксиду хрома(III) соответствует гидроксид  $\text{Cr(OH)}_3$  серо-зелёного цвета. Он получается при осаждении солей хрома(III) аммиаком или щелочами без избытка:



При добавлении избытка щёлочи студенистый осадок растворяется и образуется раствор изумрудно-зелёного цвета:

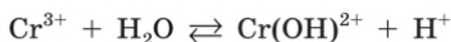


Гидроксокомплексы хрома(III) устойчивы только в водном растворе, содержащем избыток щёлочи.

Составьте уравнения реакций: 1) между сульфатом хрома(III) и аммиаком в водном растворе; 2) растворения гидроксида хрома(III) в бромоводородной кислоте.

Гидратированный катион хрома(III)  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$  имеет фиолетовую окраску, которая характерна и для кристаллогидратов солей хрома(III). При растворении солей хрома(III) в воде образуются растворы разных оттенков — от сине-фиолетового до тёмно-зелёного.

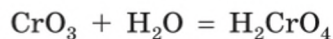
Соли хрома(III) заметно гидролизуются, в силу чего их водные растворы имеют кислую реакцию среды:



**Оксид хрома(VI)**  $\text{CrO}_3$  — вещество красного цвета, сильный окислитель, воспламеняющий многие органические вещества. При нагревании оксид хрома(VI) разлагается:



Оксид хрома(VI) — типичный кислотный оксид, реагирующий с водой с образованием сильной хромовой кислоты:

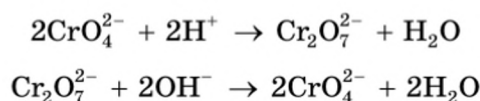


Хромовая кислота в свободном виде не выделена, существует только в водном растворе с максимальной массовой долей 75 %. При растворении оксида хрома  $\text{CrO}_3$  в небольшом количестве воды образуется смесь изополихромовых кислот состава  $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 2 \div 4$ ): дихромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (оранжевого цвета), трихромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  (красного цвета) и тетрахромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  (тёмно-красного цвета). При добавлении достаточного количества воды в раствор смеси изополихромовых кислот происходит образование хромовой кислоты, например:



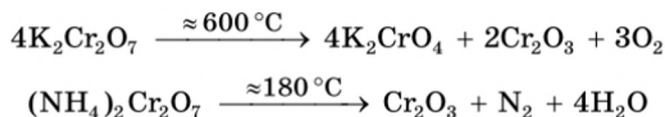


Хромовая кислота образует *хроматы* (жёлтого цвета), а дихромовая кислота — *дихроматы* (оранжевого цвета). В кислой среде существуют практически только дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , в сильнощелочной — хромат-ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ . В нейтральной и слабощелочной среде существуют оба иона. Хроматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, остальные хроматы нерастворимы. Дихроматы практически все растворимы. Между хромат- и дихромат-ионами существуют переходы:

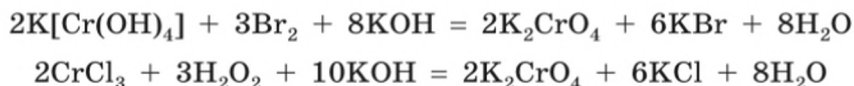


Составьте уравнения реакций: 1) хромата калия и серной кислоты; 2) дихромата калия и разбавленной серной кислоты; 3) дихромовой кислоты и аммиака; 4) хромовой кислоты и гидроксида бария.

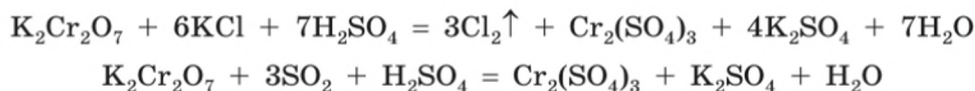
Хроматы — термически устойчивые соединения. Дихроматы при нагревании разлагаются, например:



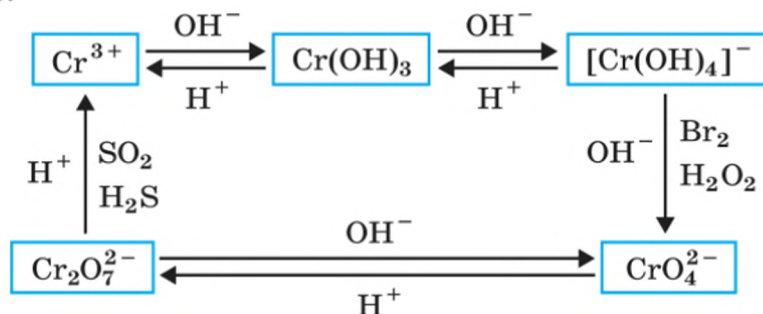
Соединения хрома(III) окисляются до соединений хрома(VI) преимущественно в щелочной среде, например:



Соединения хрома(VI) восстанавливаются до соединений хрома(III) преимущественно в кислой среде, например:



Взаимосвязь соединений хрома(III) и хрома(VI) показана на следующей схеме:



В верхней части схемы представлена химия хрома(III), в нижней — хрома(VI); в левой — химия хрома в кислой среде, в правой — в щелочной.

Соли хрома(VI) — сильные окислители. В твёрдом виде при нагревании они реагируют со многими восстановителями.

Составьте уравнения реакций дихромата калия при нагревании со следующими веществами: 1) коксом, взятым в избытке; 2) серой — образуется S(+6); 3) глюкозой; 4) алюминием (образуется металлический хром).

## 22.3. Медико-биологическое значение хрома\*

Соединений, содержащих хром и имеющих определённые функции в организме человека, в настоящее время не выявлено. Известно, что поступившие в кровяное русло ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  транспортируются с помощью белка трансферрина, основная функция которого заключается в транспортировке ионов железа.

Установлено, что ионы хрома усиливают действие инсулина, причём во всех метаболических процессах, находящихся под его контролем, а не только в обмене углеводов. Ионы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  существенно влияют на уровень глюкозы в крови только у больных сахарным диабетом. Механизм потенцирования хромом действия инсулина не выяснен.

Считают, что введение в организм препаратов хрома снижает уровень холестерина. Механизм этого действия также неясен, а некоторые исследователи вообще отрицают связь между концентрацией хрома и липидным обменом.

Комплексы хрома входят в состав различных поливитаминных препаратов, содержащих микроэлементы. Выпускаются также биологически активные добавки, содержащие аспарагинат хрома, однако целесообразность их применения остаётся под вопросом.

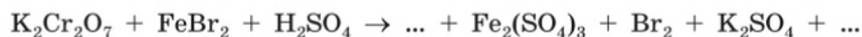
В избыточных концентрациях соединения хрома токсичны, причём соединения хрома(VI) значительно более токсичны, чем соединения хрома(III). Хроматы и дихроматы оказывают общетоксическое действие, особенно поражая почки и печень.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:

хлорид хрома(III) → нитрат хрома(III) → хромат калия → дихромат калия →  
→ сульфат хрома(III) → бромид хрома(III)

2. Составьте уравнение реакции, используя метод электронного баланса:



Укажите окислитель и восстановитель.



3. Раствор пищевой соды нагрели, после прекращения выделения газа к раствору добавили сульфат хрома(III). Образовавшийся осадок серо-зелёного цвета отфильтровали, после чего к нему добавили смесь пероксида водорода и концентрированного раствора щёлочи и нагрели. К полученному раствору жёлтого цвета добавили избыток раствора хлорида бария, в результате чего образовался осадок жёлтого цвета. Напишите уравнения всех описанных реакций.

### ЗАДАЧИ

1. Через 58,8 г 10%-ного раствора дихромата калия, содержащего избыток серной кислоты, пропустили 806,4 мл сернистого газа (н. у.). Вычислите массовые доли солей хрома в полученном растворе.

2. Смешали 161 мл 20%-ного раствора сульфата хрома(III) с плотностью 1,22 г/мл и 106,3 мл 16,9%-ного раствора карбоната натрия с плотностью 1,18 г/мл. Раствор прокипятили и выделившийся газ пропустили через 43,62 мл 21,4%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,2 г/мл. Установите, какая соль образовалась, и вычислите её массу.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

Синтез веществ с использованием ограниченного набора реагентов.

Имеются вода и сульфат хрома(III). Выберите дополнительно только одно основание и одну соль и получите с использованием четырёх веществ, а также продуктов их взаимодействия (без электролиза) следующие вещества: гидроксид хрома(III), хромит калия, сульфат калия, нитрат калия и нитрат хрома(III). (Выполните задание, работая в группах по 5–6 человек.)

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Для осуществления превращений по схеме



следует использовать последовательно водные растворы веществ

- |                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH | 3) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl |
| 2) HCl, $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 4) NaOH, HCl                     |

2. Сокращённое ионное уравнение



соответствует взаимодействию

- 1) сульфата хрома(III) и гидроксида бария
  - 2) хлорида хрома(III) и гидроксида натрия
  - 3) фосфата хрома(III) и гидроксида калия
  - 4) нитрата хрома(III) и раствора аммиака
3. Верны ли следующие суждения о соединениях хрома?
- А. Высшая степень окисления хрома равна +7.  
Б. Высший оксид хрома относят к амфотерным оксидам.
- |                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| 1) верно только А | 3) верны оба суждения   |
| 2) верно только Б | 4) оба суждения неверны |

4. Установите соответствие между формулой вещества и формулами реагентов, с каждым из которых оно может взаимодействовать (в водной среде).

**Формула вещества**

- А)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$
- Б)  $\text{CrCl}_3$
- В)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- Г)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

**Формулы реагентов**

- 1)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$
- 2)  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$
- 4)  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$
- 5)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$
- 6)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

5. Гидроксид хрома(III)

- 1) растворяется в азотной кислоте, образуя соль
- 2) растворяется в щёлочи, образуя соль
- 3) разлагается при нагревании с образованием оксида
- 4) является сильным основанием
- 5) вступает в реакцию нейтрализации с сероводородом
- 6) покрыт прочной плёнкой, препятствующей его дальнейшему окислению

## § 23. Марганец

### 23.1. Характеристика элемента и простого вещества

Марганец — элемент VIIВ-группы 4-го периода периодической системы элементов. В одной группе с марганцем находятся элементы, существование которых предсказывал Д. И. Менделеев. Он дал им условные названия «экамарганец» и «двимарганец». Рений (двимарганец) был открыт в 1928 г., последним из стабильных элементов, спустя 67 лет после открытия периодического закона и спустя 21 год после смерти учёного. Технеций (экамарганец) был получен в 1937 г. искусственным путём, что и нашло отражение в его названии. Это был первый синтез элемента, не найденного в природе.

Сам марганец довольно распространённый элемент земной коры (13-е место среди всех элементов). В природе марганец встречается преимущественно в виде пиролюзита  $\text{MnO}_2$ , родохрозита  $\text{MnCO}_3$  и родонита  $\text{MnSiO}_3$ . Родонит можно увидеть на станции московского метрополитена «Маяковская», им облицованы колонны. Марганец в качестве примеси почти всегда содержится в железных рудах.

Ещё в 1876 г. на океаническом дне были найдены так называемые железно-марганцевые конкреции. В этих конкрециях концентрация марганца превышает концентрацию марганца в морской воде примерно в 60 тыс. раз. Предполагают, что железно-марганцевые конкреции образовались в результате действия микроорганизмов.

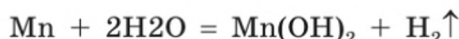
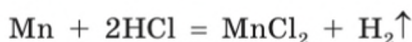
Марганец, как и большинство металлов, имеет серебристо-серый цвет. Температура плавления марганца составляет  $1245^\circ\text{C}$ , кипения —



2080 °С, плотность — 7,43 г/см<sup>3</sup>. В отличие от многих металлов марганец — хрупкий металл.

Электронная конфигурация невозбуждённого атома марганца имеет вид [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>. Потеря двух электронов приводит к образованию иона марганца Mn<sup>2+</sup> с устойчивой конфигурацией валентных электронов d<sup>5</sup>.

Марганец — весьма активный металл. Он окисляется соляной кислотой, разбавленной серной кислотой, уксусной кислотой, а в порошкообразном состоянии при нагревании — и водой:



Составьте уравнения реакций марганца с уксусной кислотой и разбавленной серной кислотой.

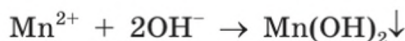
Как многие металлы, марганец пассивируется азотной кислотой и концентрированной серной кислотой.

Марганец активно реагирует с хлором, образуя MnCl<sub>2</sub>, горит в кислороде с образованием Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, с серой образует сульфид MnS, при температуре выше 1200 °С вступает в реакции с азотом и графитом, образуя нитрид Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и нестехиометрический карбид. Водород растворяется в марганце, но не реагирует с ним.

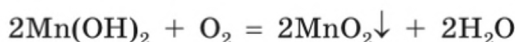
## 23.2. Соединения марганца

Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +7.

В степени окисления +2 марганец образует оксид зеленовато-серого цвета MnO и гидроксид белого цвета Mn(OH)<sub>2</sub>. Оба соединения имеют достаточно выраженные основные свойства. Ион марганца(II) Mn<sup>2+</sup> образует соли бледно-розового цвета почти со всеми анионами. Гидроксид марганца(II) получают осаждением щёлочью из водных растворов солей марганца(II):

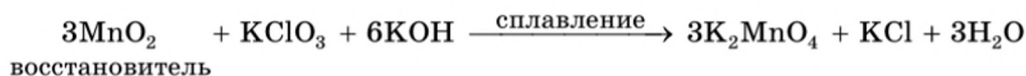
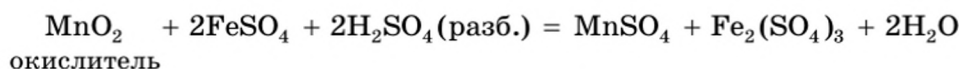


В водной среде в присутствии щёлочи гидроксид марганца(II) неустойчив и быстро окисляется кислородом воздуха до чёрно-бурого оксида марганца(IV):



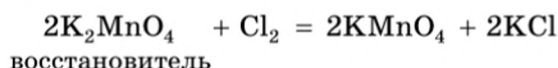
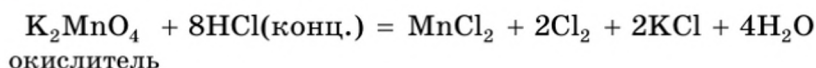
При этом белый студенистый осадок быстро становится серым, а потом тёмно-коричневым.

Оксид марганца(IV) — наиболее устойчивое соединение марганца. Для него характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, например:



С разбавленными кислотами оксид марганца(IV) не взаимодействует.

Соединения марганца(VI) неустойчивы: оксид и галогениды марганца, соответствующие этой степени окисления, неизвестны. Несколько более устойчивы манганаты (зелёного цвета), содержащие ион  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Манганаты проявляют сильные окислительные свойства и слабые восстановительные, в частности:

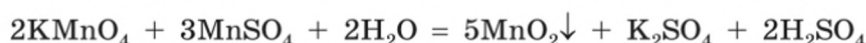
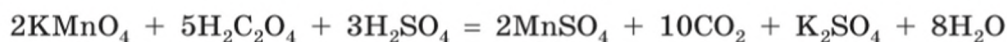
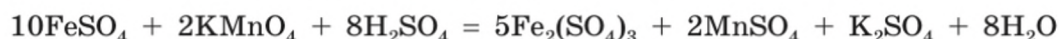


Манганаты легко диспропорционируют:



Кислота, соответствующая манганатам, неизвестна.

В степени окисления +7 марганец образует оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , который, в отличие от других оксидов марганца, при обычных условиях представляет собой не твёрдое вещество, а маслянистую жидкость тёмно-зелёного цвета. Оксиду марганца(VII) соответствует сильная марганцовая кислота  $\text{HMnO}_4$ , существующая в холодных разбавленных растворах. Соли марганцовой кислоты — перманганаты, содержащие анион  $\text{MnO}_4^-$ , — сильные окислители и вступают в реакции со многими восстановителями:



Водные растворы перманганата калия недостаточно устойчивы, так как перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  окисляет органические вещества, содержащиеся в воде, и саму воду:



Установлено, что реакция ускоряется на свету, поэтому растворы перманганата калия хранят в тёмных склянках.

Марганец в степени окисления +7 токсичен для многих организмов. На этом основано применение растворов перманганата калия (марганцовки) как дезинфицирующего средства.



### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

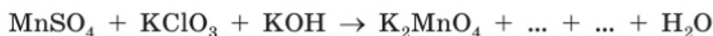
Марганец абсолютно биогенный элемент. Наиболее важные металлоферменты, содержащие марганец, — аргиназа (катализирует расщепление аминокислоты аргинина с образованием мочевины), пируваткарбоксилаза (катализирует присоединение углекислого газа к пирувату с образованием оксалоацета, что необходимо для синтеза углеводов из пирувата) и супероксиддисмутаза (катализирует диспропорционирование иона  $O_2^-$ ).

У спортсменов после длительной нагрузки значительно снижается содержание марганца и некоторых других микроэлементов, поэтому они нуждаются в более интенсивном поступлении марганца в период тренировок и соревнований. Соли марганца входят в состав различных поливитаминных препаратов.

В дозах, значительно превышающих физиологические, марганец оказывает токсическое действие на организм человека. Манганоз обычно имеет характер профессионального заболевания у рабочих, имеющих контакт с соединениями марганца. Манганоз проявляется в нарушении двигательной активности и психических отклонениях.

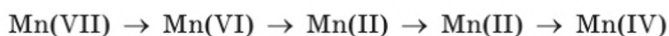
### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:



Укажите окислитель и восстановитель.

2. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



3. Нитрат марганца(II) прокалили, образовавшееся твёрдое вещество чёрно-коричневого цвета растворили в бромоводородной кислоте. Полученный раствор осторожно выпарили. Оставшуюся соль бледно-розового цвета обработали концентрированной серной кислотой. После удаления красно-бурых паров сухой остаток растворили в воде, после чего к образовавшемуся раствору добавили раствор хлорида бария. Составьте уравнения всех проведённых реакций.

### ЗАДАЧИ

1. К 105,8 мл соляной кислоты (плотность 1,15 г/мл) добавили 19,7 г марганата калия. По окончании реакции весь газ удалили из раствора. В оставшемся растворе оказались соляная кислота и две соли. Вычислите массовые доли солей в растворе.

2. При разложении нитрата марганца(II) образовалось 26,1 г оксида марганца(IV). Выделившийся газ пропустили через 400 г 11,2%-ного раствора гидроксида калия. Вычислите массовую долю щёлочи в полученном растворе.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Оксид марганца(III) — сильный окислитель. Составьте уравнения реакций оксида марганца(III): 1) с соляной кислотой; 2) с серной кислотой, — в результате которых образуются соединения марганца(II) и выделяются разные газы. Укажите черты сходства и различия в этих реакциях. *(Выполните задание и подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.)*

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Марганец не реагирует

- |                       |               |
|-----------------------|---------------|
| 1) с соляной кислотой | 3) с аммиаком |
| 2) с хлором           | 4) с серой    |

2. Оксид марганца(II) реагирует с каждым из двух веществ

- 1) водой, кислородом
- 2) водородом, оксидом железа(II)
- 3) азотом, азотной кислотой
- 4) серной кислотой, уксусной кислотой

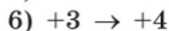
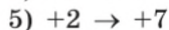
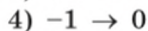
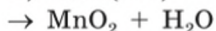
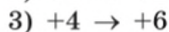
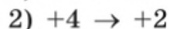
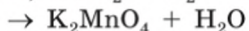
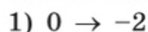
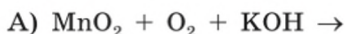
3. К кислотным оксидам относят вещество

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 1) $Mn_2O_7$ | 3) $MnO_2$   |
| 2) $MnO$     | 4) $Mn_2O_3$ |

4. Установите соответствие между схемой реакции и изменением степени окисления восстановителя.

Схема реакции

Изменение степени окисления  
восстановителя



5. Хлорид марганца(II) в водном растворе вступает в реакцию с веществами

- |           |              |
|-----------|--------------|
| 1) $HCl$  | 4) $H_3PO_4$ |
| 2) $NaOH$ | 5) $AgNO_3$  |
| 3) $CO_2$ | 6) $K_2S$    |

## § 24. Железо

### 24.1. Характеристика элемента и простого вещества

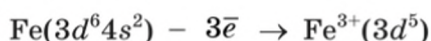
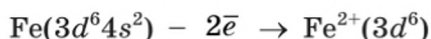
Железо — элемент VIII-группы 4-го периода периодической системы химических элементов — относится к одним из самых распространённых элементов земной коры (4—5-е место). Основные минералы



железа представлены оксидами, сульфидом (пирит  $\text{FeS}_2$ ) и карбонатом (сидерит  $\text{FeCO}_3$ ). Оксидные минералы часто называют железняками: магнитный железняк (магнетит)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , красный железняк (гематит)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , бурый железняк (лимонит)  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

Развитие металлургии железа в IX в. до н. э. ознаменовало переход человечества в железный век. И в настоящее время железо — основной металл нашей цивилизации. Большая часть железа (приблизительно 95 %) выплавляется в виде чугуна и стали, которые используют преимущественно как конструкционные материалы.

Электронная конфигурация железа  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . В соединениях железо существует преимущественно в степенях окисления +2 и +3:



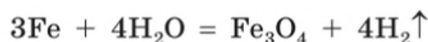
Как уже отмечалось, конфигурация  $d^5$  более устойчива по сравнению с  $d^6$ , поэтому соединения железа(III) более устойчивы.

Железо образует также соединения в степени окисления +6.

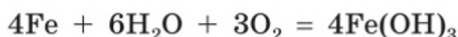
Железо — серебристо-белый металл, твёрдый и тугоплавкий (температура плавления — 1539 °C, температура кипения — 2872 °C, плотность — 7,91 г/см<sup>3</sup>).

Железо реагирует со многими неметаллами. Фтор, хлор и бром окисляют железо до степени окисления +3, при этом образуются фторид  $\text{FeF}_3$ , хлорид  $\text{FeCl}_3$ , бромид  $\text{FeBr}_3$ . Иод и сера, как более слабые окислители, переводят элементное железо в соединения со степенью окисления -2: иодид  $\text{FeI}_2$  и сульфид  $\text{FeS}$ . Раскалённое железо сгорает в атмосфере кислорода с образованием оксида железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Под действием водяных паров при температуре около 800 °C железо окисляется:

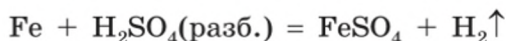
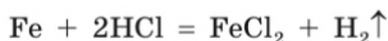


Во влажном воздухе железо постепенно окисляется (ржавеет), процесс можно условно передать уравнением



На самом деле образуется смесь различных веществ, среди которых в основном метагидроксид железа  $\text{FeO}(\text{OH})$  и оксид железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Чистое железо к коррозии устойчиво.

Железо окисляется кислотами, в которых единственным окислителем служит катион водорода  $\text{H}^+$ :

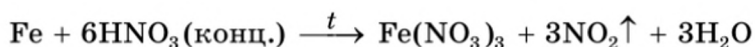


Составьте уравнение реакции железа с уксусной кислотой.

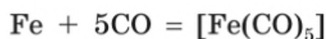
В реакции с разбавленной азотной кислотой железо окисляется до нитрата железа(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; при этом выделяется смесь продуктов восстановления (оксиды азота  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , азот  $\text{N}_2$ , нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). В очень разбавленной азотной кислоте окисление железа может остановиться на стадии образования нитрата железа(II)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ .

Составьте уравнения реакций железа с азотной кислотой, в которых образуются, наряду с солями железа(III), следующие вещества: 1) оксид азота(II); 2) оксид азота(I); 3) азот; 4) нитрат аммония.

Концентрированными растворами серной и азотной кислот железо пассивируется, но реагирует с ними при нагревании, например:

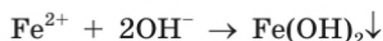


Железо при незначительном нагревании и повышенном давлении реагирует с оксидом углерода(II), образуя летучий карбонил, в котором степень окисления железа равна 0:



## 24.2. Соединения железа

Железо образует несколько оксидов. Оксид железа(II) окрашен в чёрный цвет. Он проявляет только основные свойства, с водой не реагирует. Соответствующий ему гидроксид железа(II) — слабое, нерастворимое в воде основание получают осаждением из солей щелочами:



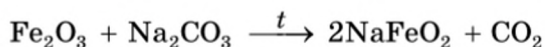
Наблюдать образование белого гидроксида железа(II) трудно, так как для этого требуются особые условия: удаление из воды растворённого кислорода и проведение эксперимента в инертной атмосфере. В противном случае образующийся гидроксид железа(II) сразу же начинает окисляться кислородом до соединений железа(III), при этом осадок приобретает сначала грязно-зелёный цвет, а затем бурый.

В степени окисления +2 железо образует соли практически со всеми анионами. Безводные соли железа(II) часто белые, а их кристаллогидраты зелёные, разных оттенков. Сульфиды железа:  $\text{FeS}$  — чёрный,  $\text{FeS}_2$  — жёлтый. Ацетат железа(II) и железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют как консерванты для древесины.

Составьте уравнения реакций в водной среде: 1) между сульфатом железа(II) и гидроксидом бария; 2) между хлоридом железа(II) и аммиаком.



Оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  красно-бурого цвета, не реагирует с водой, имеет слабоамфотерные свойства. Он не взаимодействует с растворами щелочей, но образует при сплавлении ферриты, например:



Гидроксид железа(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , соответствующий оксиду железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ещё более слабое основание, чем гидроксид железа(II). Амфотерные свойства гидроксида железа(III) выражены слабо, полностью растворить его не удаётся даже в концентрированном растворе щёлочи. Формула  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которую широко используют в элементарном курсе химии, условна, так как на самом деле образуются гидраты переменного состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , среди которых наиболее устойчив метагидроксид  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Все они, как и оксид железа(III), красно-бурого цвета.

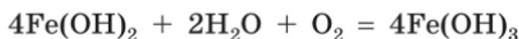
Катионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  обратимо взаимодействуют с водой, вследствие чего водные растворы солей, содержащих эти катионы, имеют кислую реакцию среды, причём растворы, содержащие соли железа(III), имеют более кислую реакцию среды по сравнению с солями железа(II) при условии равенства концентраций.

Хлорид и бромид железа(III) окрашены в интенсивно красно-коричневый цвет. Это гигроскопичные вещества, расплывающиеся на воздухе вследствие поглощения воды. Безводные сульфат железа(III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и нитрат железа(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  — белые, а их кристаллогидраты — розоватые.

Оксид железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — железная окалина чёрного цвета. Это соединение можно рассматривать и как двойной оксид, и как соль  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ , т. е. феррит железа(II).

Соединения железа(II) и железа(III) связаны достаточно легко осуществляемыми превращениями. Соединения железа(II) окисляются кислородом воздуха:

в щелочной среде:



в нейтральной среде:



в кислой среде:

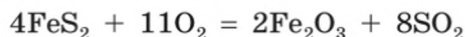
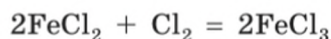
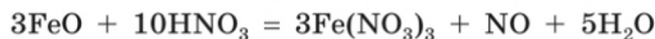


В кислой среде процесс окисления протекает медленнее, чем в щелочной. Наиболее устойчива к окислению соль Мора  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ .

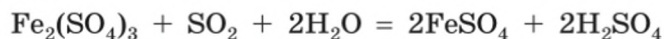
В присутствии сильных окислителей процесс окисления протекает очень быстро, например:



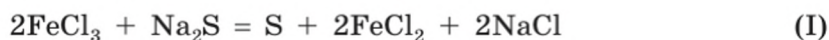
Примеры других реакций окисления соединений железа(II) до соединений железа(III):



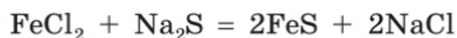
Восстановление соединений железа(III) до соединений железа(II) осуществляется веществами, содержащими серу в степени окисления +4 и -2, например:



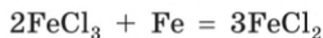
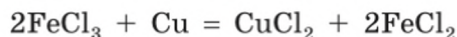
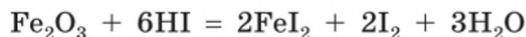
При взаимодействии солей железа(III) с растворимыми сульфидами могут образовываться разные продукты:



Реакция I протекает при избытке хлорида железа(III), а реакция II — при избытке сульфида натрия. Очевидно, что в реакции II избыток сульфида натрия реагирует с одним из продуктов реакции ( $\text{FeCl}_2$ ):



Соединения железа(III) восстанавливаются также иодид-ионами, медью и металлическим железом:



Последняя реакция используется для предотвращения окисления солей железа(II): на дно сосуда, в котором хранится раствор, помещают порошок металлического железа, который восстанавливает образующиеся при окислении кислородом воздуха ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$ .

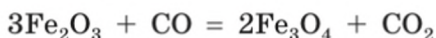
Металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов левее железа, восстанавливают его из соединений до  $\text{Fe}^0$ .

Составьте уравнения реакций: 1) сульфата железа(III) с цинком в водной среде; 2) хлорида железа(III) с кальцием в расплаве.

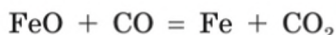
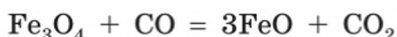
Получение железа основано на восстановлении оксидов железа, содержащихся в обогащённых рудах, в доменных печах. Восстановителем служит оксид углерода(II), образующийся при окислении кокса кислородом в самой нижней части печи, температура в которой достигает



1800 °С. В верхней части печи при температуре около 500 °С протекает частичное восстановление железа:

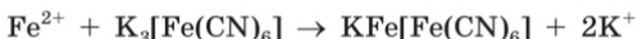


Восстановление железа заканчивается в более горячих зонах доменной печи ( $\approx 700$  °С):

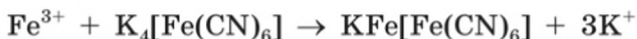


В нижних, наиболее горячих зонах печи ( $\approx 1200$  °С) происходит науглероживание образовавшегося железа, в результате образуется *чугун* с содержанием углерода от 1,7 до 4 %. Чугун содержит также карбид железа — цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $\text{Fe} \cdot \text{Fe}_2\text{C}$  — один атом железа в степени окисления 0, два других в степени окисления +2). Переработку чугуна в *сталь* (содержание углерода меньше 1,7 %) проводят в мартеновских печах или кислородных конвертерах.

Для обнаружения соединений железа используют качественные реакции. Соли железа  $\text{Fe}^{2+}$  при взаимодействии с гексацианоферратом(III) калия (красной кровяной солью) образуют соединение синего цвета:



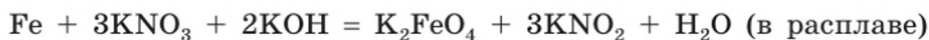
Качественная реакция на соли железа  $\text{Fe}^{3+}$  — реакция с гексацианоферратом(II) калия (жёлтой кровяной солью), в ходе которой образуется то же соединение, что и в качественной реакции на соли  $\text{Fe}^{2+}$ :



Соли железа(III) образуют соединение кроваво-красного цвета в реакции с тиоцианат-ионом (старое название — роданид):



Соединения железа в степени окисления +6 — *ферраты* — образуются при окислении железа и его соединений в степени окисления +2 и +3 сильными окислителями, например:



Составьте уравнение реакции получения феррата натрия окислением феррита натрия нитратом натрия в присутствии карбоната натрия.

Ферраты очень сильные окислители, они окисляют, например, воду:



Составьте уравнения реакций окисления ферратом калия в присутствии разбавленной серной кислоты следующих веществ: 1) сульфата хрома(III); 2) сульфата хрома(II); 3) оксида меди(I).

### 24.3. Медико-биологическое значение железа\*

Железо — абсолютно биогенный элемент, поскольку входит в состав активных центров ферментов, необходимых для метаболизма всех известных биологических видов. В организме млекопитающих функции железа сводятся к следующим трём основным: транспорт кислорода, транспорт электронов, структурная организация оксидаз и некоторых других ферментов.

Среди железосодержащих биосоединений выделяют большую группу *ферропорфиринов* — соединений, в которых атом железа обязательно связан с тетрадентатным порфином. К ним относятся переносчики кислорода *гемоглобин* и *миоглобин*, ферменты дыхательной цепи (*цитохромы*), ферменты реакций с участием пероксида водорода (*каталаза* и *пероксидаза*).

Другую большую группу железосодержащих соединений организма составляют *железосеропротеины* (железосеросодержащие белки) — полиядерные комплексы. Считают, что железосеропротеины — эволюционно более ранние биологические соединения железа, чем ферропротеины. Железосеропротеины найдены во всех организмах. Они функционируют как переносчики электронов в дыхательной цепи (вместе с цитохромами). Железосеросодержащие белки ускоряют отдельные метаболические реакции, например, один из ферментов цикла Кребса, сукцинатдегидрогеназа, — интегральный железосеросодержащий белок внутренней мембраны митохондрий, имеющий в одной молекуле два центра  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  и один центр  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ , т. е. всего 8 атомов железа.

Основная масса железа в организме человека находится в составе гемоглобина эритроцитов (до 3 г). В депонированной форме содержится около 0,7 г. Остальная, причём незначительная, масса железа (0,12—0,13 г) находится в тканях, преимущественно в составе миоглобина. В составе металлоферментов масса железа меньше массы цинка.

Железосодержащие белки постоянно обновляются, большая часть железа после разрушения белков затем включается во вновь синтезируемые белки. Ежесуточные потери железа составляют в норме не более 0,6—1 мг (у женщин детородного возраста — до 1,5 мг). Выделяется железо преимущественно с желчью и очень незначительно с мочой. Таким образом, поступление железа в организм должно находиться на уровне 1—1,5 мг, что обеспечивается содержанием железа в продуктах питания на уровне 10—20 мг.

Постоянство концентрации железа регулируется преимущественно всасыванием железа, а не его выведением. При снижении ежедневного поступления железа до 1 мг наступает железодефицитное состояние



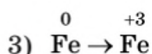
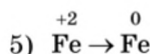
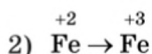
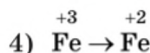
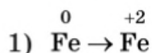
(гипосидероз), а при увеличении до 150—200 мг — железоизбыточное состояние (гиперсидероз).

Гипосидероз вызывает серьёзные поражения органов и тканей. Гипохромная анемия — наиболее выраженный признак железодефицита. Связь анемии с дефицитом железа была установлена врачами давно. Известно, что уже в XVII в. при малокровии рекомендовали принимать красное вино, настоенное на железных опилках. При лечении гипосидероза эффективно введение только соединений железа(II). Для этих целей используют как неорганические соли железа (хлорид, сульфат, карбонат), так и комплексы железа (аскорбат, глицерофосфат, лактат, сахарат, сорбат, фумарат, цитрат).

Железоизбыточное состояние возникает в результате длительного поступления в организм больших доз железа. Избыточная нагрузка железом может быть связана с некоторыми устойчивыми традициями, существующими в отдельных регионах. Гиперсидероз может возникать как профессиональное заболевание, связанное с длительным и постоянным контактом с соединениями железа, например у рабочих горно-обогатительных комбинатов.

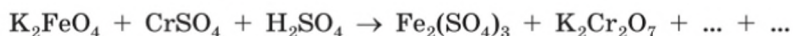
## УПРАЖНЕНИЯ

1. Приведите по два примера реакций, иллюстрирующие превращения:



2. Железную окалину растворили в разбавленной серной кислоте, к полученному раствору добавили избыток железа, а затем через него пропустили избыток газообразного аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровали, после чего обработали пероксидом водорода, в результате чего осадок приобрёл бурый цвет. Запишите уравнения проведённых реакций.

3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:



Укажите окислитель и восстановитель.

## ЗАДАЧИ

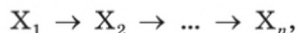
1. К 100 г 40%-ного раствора сульфата железа(III) добавили 12 г гидрида калия. Вычислите массовые доли веществ, находящихся в растворе.

2. К 304 г 20%-ного раствора сульфата железа(II) прибавили избыток щёлочи, образовавшийся осадок оставили до тех пор, пока его масса не перестала увеличиваться, после чего осадок отделили от раствора, высушили, а затем растворили в 588 г 20%-ного раствора серной кислоты. Вычислите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Определение последовательности, в которой все вещества связаны только окислительно-восстановительными реакциями.

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций в соответствии со схемой:



где  $X_1, X_2, X_n$  — неповторяющиеся соединения железа,  $n \geq 12$ . (Выполните задание, работая в группах по 5—6 человек.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Гидроксид железа(III) образуется в результате действия

- 1) воды на оксид железа(II)
- 2) воды на оксид железа(III)
- 3) кислорода воздуха на гидроксид железа(II)
- 4) водорода на оксид железа(II, III)
2. Для осуществления превращений по схеме



следует использовать последовательно

- 1) кислород, хлороводород, железо
- 2) озон, хлор, аммиак
- 3) серную кислоту, хлорид натрия, медь
- 4) воду, аммиак, хлор
3. Верны ли следующие суждения о железе?

А. Хлор и сера окисляют железо до степени окисления +3.

Б. В разбавленной серной кислоте железо растворяется, окисляясь ионами водорода.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны
4. Установите соответствие между реагентами и продуктами реакции.

### Реагенты

- А)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)
- Б)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)
- В)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH}$  (при нагревании)
- Г)  $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)

### Продукты реакции

- 1)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$
- 4)  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{OH})_4]$
- 5)  $\text{KFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

5. Железо

- 1) основной компонент чугуна и стали
- 2) реагирует с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре



3) реагирует с концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре

4) окисляется хлором до хлорида железа(II)

5) окисляется иодом до иодида железа(II)

6) растворяется в щёлочи с образованием комплексной соли

## § 25. Медь и серебро

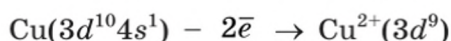
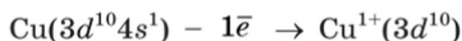
### 25.1. Медь. Характеристика элемента и простого вещества

Медь — элемент IV-группы 4-го периода периодической системы химических элементов; она относится к достаточно распространённым элементам земной коры (25-я позиция). В природе медь встречается преимущественно в виде соединений с серой:  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халькозин),  $\text{CuS}$  (ковелин),  $\text{CuFeS}_2$  (халькопирит), а также в самородном состоянии.

Медь, обладающая высокой электрической проводимостью, в большом количестве используется для изготовления проводов. Широко применяют сплавы меди: *бронзу* (10 % олова), *мельхиор* (30 % никеля, по 1 % железа и марганца), *латунь* (40 % цинка), *нейзильбер* (20 % цинка и 15 % никеля). Медь входит в состав практически всех сплавов для изготовления монет.

Электронная конфигурация атома меди  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ .

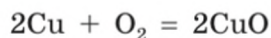
Медь в соединениях существует преимущественно в степенях окисления +1 и +2:



Медь — металл красного цвета; температура плавления — 1085 °C, температура кипения — 2540 °C, плотность — 8,92 г/см<sup>3</sup>.

Медь — малоактивный металл, т. е. довольно слабый восстановитель, — вступает в реакции только с достаточно сильными окислителями, а с водородом, углеродом и азотом не реагирует.

При нагревании в воздухе до 200—400 °C медь окисляется, образуя оксид меди(II) чёрного цвета:



При более высокой температуре образуется оксид меди(I) красного цвета:

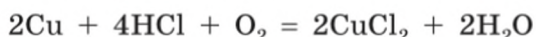
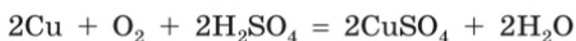


При сжигании меди в парах серы образуется сульфид, содержащий металл в степени окисления +1:



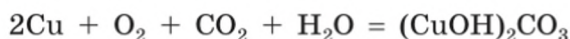
Медь непосредственно реагирует с хлором и бромом при комнатной температуре с образованием соответственно хлорида меди(II) и бромида меди(II), а фтором окисляется только при повышенной температуре, так как реакция затруднена из-за образования поверхностной плёнки фторида меди(II).

Медь стоит в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода и не вытесняет его из соляной кислоты и разбавленной серной кислоты. При комнатной температуре медь медленно растворяется в соляной или разбавленной серной кислоте; о протекании реакции можно судить по появлению голубого цвета раствора, характерного для гидратированных ионов меди(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ :



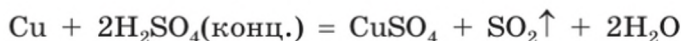
Очевидно, что окислителем в этих реакциях служит кислород воздуха.

Несмотря на низкую активность, медь не вполне устойчива в обычных условиях к атмосферному воздуху, содержащему углекислый газ, она медленно переходит в основной карбонат меди светло-зелёного цвета:

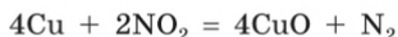
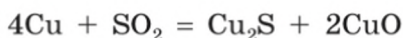


Этой реакцией объясняется появление на поверхности изделий из содержащих медь сплавов, например на скульптурных памятниках, налёта зелёного цвета. Природный минерал *малахит* также представляет собой основной карбонат меди(II).

Медь окисляется концентрированной серной кислотой (при нагревании) и азотной кислотой:



Помимо кислот, медь окисляется некоторыми оксидами неметаллов, например:



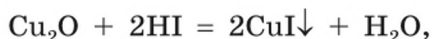
Обе реакции протекают при повышенной температуре.



## 25.2. Соединения меди

Оксид меди(II)  $\text{Cu}_2\text{O}$  — основной оксид, с водой не реагирует. Гидроксид меди(I)  $\text{CuOH}$  жёлтого цвета, неустойчив и после получения тотчас же отщепляет воду с образованием оксида меди(I).

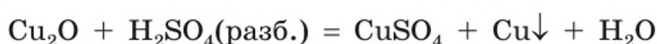
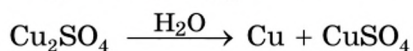
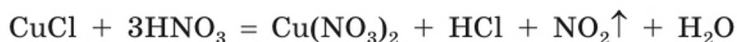
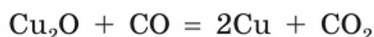
Медь в степени окисления +1 образует также галогениды и сульфиды. Многие соли меди(I) кислородсодержащих кислот неизвестны. Галогениды можно получить реакцией между оксидом меди(I) и разбавленной галогеноводородной кислотой:



а также восстановлением соединений меди(II), например:



Для соединений меди(I) характерна окислительно-восстановительная двойственность: они восстанавливаются до меди и окисляются до соединений меди(II), а также диспропорционируют, например:



Две последние реакции показывают, что в водном растворе ионы меди  $\text{Cu}^+$  практически не существуют.

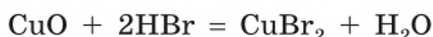
Все средние соли меди(I) или нерастворимы в воде, например хлорид  $\text{CuCl}$ , сульфид  $\text{Cu}_2\text{S}$ , или неустойчивы в водном растворе, например сульфат  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ .

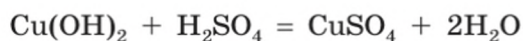
Комплексообразование стабилизирует степень окисления +1. Медь(I) образует устойчивые, растворимые в воде комплексы с аммиаком, тиосульфат-ионом, тиоцианат-ионом, цианид-ионом в качестве лигандов. Например, оксид меди(I) растворяется в концентрированном растворе аммиака, образуя бесцветный гидроксид диамминмеди(I):



Составьте уравнения реакций с участием оксида меди(I): 1) окисления азотной кислотой с образованием  $\text{N}^{+4}$ ; 2) восстановления водородом.

Соединения меди(II) более распространены по сравнению с соединениями меди(I). Оксид меди(II)  $\text{CuO}$  и гидроксид меди(II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  обладают слабоамфотерными свойствами. Проявляя основные свойства, они легко реагируют с большинством кислот, образуя соли меди(II), в частности:





Кислотные свойства оксида меди(II) выявляются при образовании купратов(II) в результате сплавления с оксидами щелочных металлов:

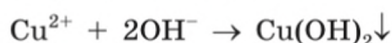


В водной среде комплексные купраты голубого цвета состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  образуются только при действии на гидроксид меди(II) предельно концентрированных растворов щелочей:



При использовании менее концентрированных растворов щелочей может возникнуть эффект кажущегося растворения осадка, однако в этом случае гидроксокомплекс не образуется, а осадок переходит в коллоидное состояние. Таким образом, основные свойства оксида меди(II) преобладают над кислотными.

Оксид меди(II) не реагирует с водой, и его гидроксид получают косвенно, действуя на растворимые соли меди(II) разбавленными растворами щелочей. При этом образуется студенистый осадок голубого цвета:

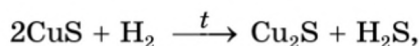


Гидроксид меди(II) — термически неустойчивое соединение и полностью разлагается на оксид меди(II) и воду при 200 °С.

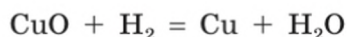
Все растворимые соли меди(II) кристаллизуются из водных растворов в форме кристаллогидратов голубого или зелёного цвета, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Пентагидрат сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  синего цвета при прокаливании теряет кристаллизационную воду и превращается в белый сульфат меди(II)  $\text{CuSO}_4$ . Реакция образования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из безводного  $\text{CuSO}_4$  используется для абсолютизации этанола (удаление следов воды). В растворе ионы меди(II) находятся в гидратированном виде:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Аквакомплексы меди(II) имеют голубую окраску.

Сульфиды меди окрашены в чёрный цвет.

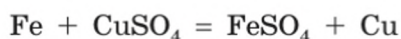
Соединения меди(II) восстанавливаются либо до соединений меди(I):



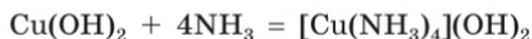
либо до меди, например:







Медь(II) образует устойчивый комплекс с аммиаком интенсивно-синего цвета:



### 25.3. Медико-биологическое значение меди\*

Медь — абсолютно биогенный элемент. Она входит в состав некоторых белков: церулоплазмينا, супероксиддисмутазы, тирозиназы, дофамингидроксилазы, группы аминоксидаз, цитрохром-с-оксидазы. Все эти ферменты обеспечивают протекание с нужной скоростью окислительно-восстановительных метаболических реакций. Роль меди в окислительно-восстановительных процессах объясняется существованием двух близких устойчивых (в комплексных соединениях) степеней окисления (+1 и +2), между которыми возможны обратимые переходы. Все перечисленные белки, содержащие медь, играют ключевую роль в обмене веществ разных классов, поэтому недостаток меди в организме служит причиной различных микроэлементозов.

Химия природных соединений, содержащих медь, ещё недостаточно изучена. Так, например, в головном мозге найдены содержащие медь пептиды (нейрокупреин, альбокупреин и др.), функции которых пока неизвестны.

При длительном воздействии избыточных количеств меди возникает гиперкупреоз, при этом может развиваться язвенная болезнь желудка и поражение слизистой оболочки рта.

Отравление соединениями меди возможно при употреблении растительных продуктов, содержащих пестициды. Профессионально отравление медью может возникнуть у рабочих, занятых на обогащении и переработке медных руд («медная лихорадка»).

Концентрация меди в плазме увеличивается при некоторых заболеваниях (бронхиальная астма, инфаркт миокарда, новообразования и др.).

### 25.4. Серебро

Серебро известно человечеству с глубокой древности, поскольку встречается в природе как в самородном виде, так и в виде соединений, например с серой ( $\text{Ag}_2\text{S}$  — аргентит). Однако серебро относится к редким элементам, занимает 67-е место по распространённости в земной коре.

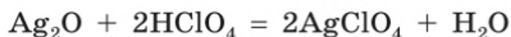
Серебро — малоактивный металл: не реагирует с водой, разбавленной серной кислотой, фосфорной кислотой, уксусной кислотой, т. е. с такими кислотами, в которых окислитель представлен только катио-

ном водорода. Серебро не окисляется кислородом ни при каких условиях. Однако серебро медленно реагирует с сероводородом и кислородом в присутствии влаги:

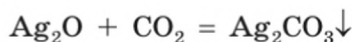


Этой реакцией объясняется почернение со временем изделий из серебра (столовое серебро, ювелирные изделия).

Для серебра наиболее устойчива степень окисления +1. Серебро образует оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  тёмно-коричневого цвета, не взаимодействующий с водой, но обладающий выраженными основными свойствами: он взаимодействует с кислотами, образуя соли, например:

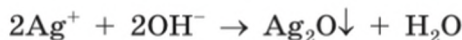


Водная суспензия оксида серебра(I) поглощает углекислый газ из воздуха:

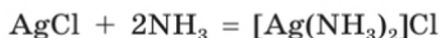


Большинство солей серебра(I) нерастворимы в воде. Галогениды серебра: хлорид  $\text{AgCl}$  (белого цвета), бромид  $\text{AgBr}$  (светло-жёлтого цвета) и иодид  $\text{AgI}$  (лимонно-жёлтого цвета) — светочувствительны, причём степень их разложения прямо пропорциональна времени воздействия света.

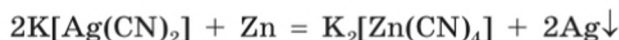
Одна из немногих растворимых солей серебра(I) — нитрат. Ионы серебра(I) находятся в растворе практически в негидратированном состоянии. Водный раствор нитрата серебра имеет нейтральную реакцию среды, т. е. ионы серебра  $\text{Ag}^+$  не подвергаются гидролизу. Это косвенно указывает на то, что гидроксид серебра  $\text{AgOH}$ , соответствующий оксиду серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , должен быть сильным основанием. Однако достоверных сведений о существовании этого гидроксида нет. Действие щелочей на охлаждённый до 0 °C раствор нитрата серебра приводит сразу к образованию оксида:



В степени окисления +1 серебро образует многочисленные комплексы, как анионные, так и катионные. Реакции комплексообразования часто используют для перевода в раствор нерастворимых соединений серебра, например:



Соединения серебра(I) обладают окислительными свойствами, например:





Первая из приведённых реакций используется для выделения серебра из растворов его комплексных соединений. Вторая реакция широко применяется в функциональном органическом анализе для обнаружения альдегидной группы (реакция «серебряного зеркала»).

### ЭТО ИНТЕРЕСНО!

Биогенность серебра не установлена ни для одного биологического вида. Большинство исследователей относят серебро к потенциально токсичным элементам.

Ещё в античные времена было установлено, что вода, хранившаяся в серебряных кубках и чашах, долго не изменяла вкус и запах. На этом основании в Средние века соединения серебра широко применяли для лечения больных, например для «очищения крови». Значительно позднее нитрат серебра стали принимать внутрь для лечения хронических гастритов и язвенной болезни желудка. Бактерицидное действие серебра и его соединений используют и сейчас. В современной медицине нитрат серебра и коллоидные растворы серебра (протаргол, содержащий около 8 % серебра, и колларгол, содержащий около 70 % серебра) ограниченно применяют как вяжущие, противовоспалительные, а в больших концентрациях как прижигающие средства.

### УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:

медь → сульфат меди(II) → бромид меди(II) → хлорид меди(II) → нитрат меди(II) → гидроксид меди(II) → иодид меди(I)

2. Оксид меди(I) растворили в горячей концентрированной азотной кислоте, образовавшийся раствор голубого цвета выпарили, сухой остаток растворили в воде, после чего получившийся раствор обработали сульфидом калия. Выпавший осадок отфильтровали, высушили и затем прокалили с бертолевой солью. Выделившийся бесцветный газ с резким запахом пропустили через подкисленный раствор нитрита калия. Напишите уравнения описанных реакций.

3. Газ, образовавшийся в результате взаимодействия магния с нитратом калия в концентрированном растворе щёлочи, пропустили через взвесь оксида серебра в воде. Образовавшийся раствор обработали иодидом калия. Жёлтый осадок отделили фильтрованием, газ удалили нагреванием. К оставшемуся раствору добавили нитрат серебра. Напишите уравнения описанных реакций.

### ЗАДАЧИ

1. К 200 г 14,6%-ного раствора хлороводорода добавили ацетиленид серебра, в результате чего выделилось 4,48 л газа (н. у.). Вычислите массовую долю хлороводорода во вновь образовавшемся растворе.

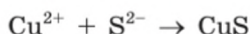
2. Смесь сульфида меди(II) и сульфида железа(II) обработали избытком соляной кислоты, при этом выделилось 5,6 л газа (н. у.). Такую же смесь, но с вдвое большей массой подвергли обжигу на воздухе, при этом образовалось 17,92 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли оксидов металлов в полученной смеси.

### ГРУППОВАЯ РАБОТА

При растворении как оксида меди(I), так и оксида меди(II) в серной кислоте образуется одна и та же соль. Составьте в тетради уравнения реакций растворения обоих оксидов: 1) в разбавленной серной кислоте; 2) в концентрированной серной кислоте. Укажите черты сходства и различия в этих реакциях. *(Подготовьтесь к обсуждению результатов работы в классе.)*

### ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

1. Сокращённое ионное уравнение



соответствует взаимодействию

- 1) сульфата меди(II) и сероводорода
- 2) нитрата меди(II) и сульфида натрия
- 3) хлорида меди(II) и сульфида железа(II)
- 4) фосфата меди(II) и сульфида аммония

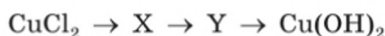
2. Верны ли следующие суждения о меди?

А. На внешнем электронном слое у атома меди находится один *s*-электрон.

Б. Степень окисления меди в её высшем оксиде равна +1.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

3. В схеме превращений



веществами X и Y являются

- 1) оксид меди(II)
- 2) медь
- 3) оксид меди(I)
- 4) нитрат меди(II)
- 5) иодид меди(I)

4. Установите соответствие между реагентами и признаком протекающей между ними реакции.

**Реагенты**

- А)  $\text{CuSO}_4 + \text{KOH}$
- Б)  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$
- В)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3$
- Г)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$

**Признак реакции**

- 1) образование белого осадка
- 2) образование чёрного осадка
- 3) образование синего осадка
- 4) выделение бурого газа
- 5) выделение газа с запахом тухлых яиц
- 6) появление ярко-синей окраски раствора



5. Оксид меди(II)

- 1) реагирует с водой, образуя гидроксид
- 2) окисляется азотной кислотой
- 3) имеет металлическую кристаллическую решётку
- 4) получается сжиганием порошка меди в кислороде
- 5) восстанавливается водородом
- 6) получается термическим разложением гидроксида меди(II)

## ПРОЕКТ

Комплексные соединения серебра(I).

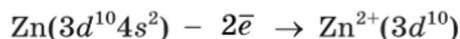
*Рекомендации.* Получите три разных комплекса серебра(I) в растворе. Охарактеризуйте их устойчивость с помощью термодинамических констант. Изучите устойчивость полученных комплексов к различным галогенид-ионам. Для протекающих реакций рассчитайте изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$ .

## § 26. Цинк

### 26.1. Характеристика элемента и простого вещества

Цинк — элемент IIВ-группы 4-го периода периодической системы химических элементов, достаточно распространённый в земной коре (28—29-я позиции). Основные минералы цинка: цинковая обманка ( $\text{ZnS}$ ), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ).

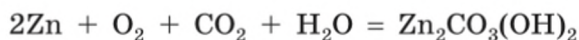
Электронная конфигурация атома  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ . Цинк в соединениях имеет постоянную степень окисления (+2):



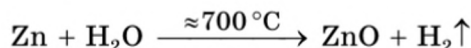
Цинк — металл белого цвета, легкоплавкий (температура плавления —  $420^\circ\text{C}$ , температура кипения —  $906^\circ\text{C}$ , плотность —  $7,13 \text{ г/см}^3$ ).

Цинкование, т. е. создание тонких поверхностных плёнок цинка, предохраняет изделия из стали и чугуна от коррозии.

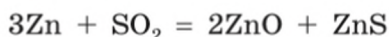
На воздухе цинк покрывается оксидно-карбонатной плёнкой, поэтому не имеет характерного для многих металлов блеска:



При обычных условиях цинк не окисляется водой, потому что защищён поверхностной плёнкой, однако при высоких температурах он реагирует с водяным паром:

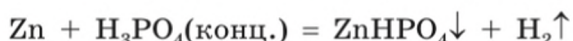
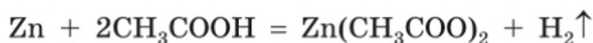
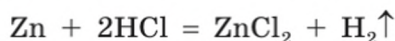


Цинк окисляется многими простыми веществами — неметаллами (галогенами, кислородом, серой, фосфором), а также многими оксидами неметаллов, например:



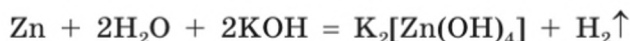
(обе реакции идут при высоких температурах).

Цинк легко окисляется кислотами, в которых единственным окислителем служит катион водорода (соляная кислота, разбавленная серная кислота, ортофосфорная кислота и др.), например:

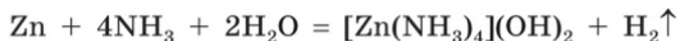


Составьте уравнения реакций цинка со следующими веществами: 1) иодом; 2) серой; 3) серной кислотой (разбавленным раствором).

Оксид и гидроксид цинка обладают амфотерными свойствами. Именно этим объясняется лёгкость растворения цинка в растворах щелочей:



Цинк окисляется также водным раствором аммиака в отсутствие кислорода:



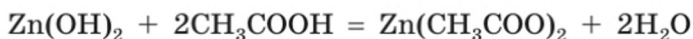
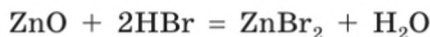
Азотная кислота, концентрированная серная кислота также окисляют цинк.

Составьте уравнения реакций окисления цинка следующими кислотами:

1) концентрированной азотной (образуется  $\overset{+4}{\text{N}}$ ); 2) очень разбавленной азотной (образуется  $\overset{-3}{\text{N}}$ ); 3) концентрированной серной (образуется  $\overset{-2}{\text{S}}$ ).

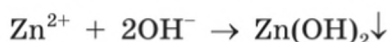
## 26.2. Соединения цинка

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  и соответствующий ему гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  обладают выраженными амфотерными свойствами:



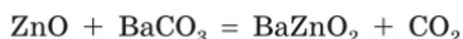


Оксид цинка не реагирует с водой, его гидроксид в виде белого гелеобразного осадка получается действием щелочей на водные растворы солей:



Катионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$  находятся в водном растворе в виде гидратированных ионов состава  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , поэтому большинство солей цинка выделяется из раствора в виде кристаллогидратов. Гидроксид цинка — слабое основание, поэтому его соли гидролизуются по катиону (кислая реакция среды). Оксид цинка и соли цинка белого цвета.

При сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов оксид цинка образует цинкаты, например:



Гидроксид цинка — термически неустойчивое вещество, полностью разлагающееся на оксид и воду при температуре 250 °С.

Многие соли цинка применяют в качестве протравы при крашении тканей (ацетат, нитрат), для отбеливания бумаги (сульфат, хлорид), в составах для консервации древесины (ацетат, формиат, фторид). В качестве микроудобрения в сельском хозяйстве применяют белый купорос  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 26.3. Медико-биологическое значение цинка\*

Цинк представляет собой уникальный микроэлемент: он входит в состав активных центров всех классов ферментов, т. е. катализирует реакции гидролиза, окислительно-восстановительные реакции, реакции переноса групп, реакции конденсации и изомеризации.

Во всех организмах цинк входит в состав карбоангидразы (карбонатдегидратазы), катализирующей обратимую реакцию:



В отсутствие фермента эта реакция протекает со скоростью, не обеспечивающей физиологические потребности организма.

Цинк входит в состав белка околоушных слюнных желёз — густина. Этот белок необходим для нормальных вкусовых ощущений. Считают, что цинксодержащие ферменты обеспечивают протекание 27 реакций.

В целом цинк не очень токсичный элемент, и обычно его избыточное количество быстро выводится из организма. Цинк избыточные состояния не очень характерны для организма человека. Гораздо более серьёзную проблему представляют цинкдефицитные состояния.

Для профилактики и лечения цинкдефицитных состояний используется для приёма внутрь сульфат цинка, глюконат цинка и аспартат

цинка. Сульфат цинка входит в состав поливитаминных препаратов, содержащих микроэлементы.

Ионы цинка содержатся в некоторых препаратах инсулина, так как пролонгируют его действие.

Местное применение сульфата цинка оказывает антисептическое, вяжущее, подсушивающее и противовоспалительное действие. С такими же целями применяют оксид цинка в составе различных мазей, паст, линиментов, свечей (мазь цинковая, паста салицилово-цинковая, или паста Лассара, линимент окиси цинка, присыпка детская, свечи «Нео-Анузол») и др.

Ацетат цинка входит в состав зубных цемента.

Оксид цинка и стеарат цинка — компоненты косметических кремов и пудр. Стеарат цинка также применяется как вспомогательное средство при формировании медицинских таблеток и в пищевой промышленности для предотвращения комкования муки.

## УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



где вещества A, B и C содержат атомы цинка; все реакции окислительно-восстановительные.

2. Цинк растворили в концентрированном растворе гидроксида калия. Через полученный раствор пропустили продукт горения сероводорода в избытке кислорода. Осадок отделили, а к полученному раствору добавили избыток гидроксида бария. Напишите уравнения описанных реакций.

3. Составьте уравнения реакций, протекающих без изменения степеней окисления, в соответствии со схемой:



где A — растворимые соли цинка, B — нерастворимые соли цинка.

## ЗАДАЧИ

1. Смесь цинка и кремния обработали избытком концентрированного раствора щёлочи. Такую же смесь той же массы обработали избытком концентрированной соляной кислоты. Объёмы газа, измеренные при одинаковых условиях, различались в 2 раза. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

2. Смесь бромида алюминия и иодида цинка растворили в воде, полученный раствор обработали избытком сульфида натрия, при этом выделилось 268,8 мл газа (н. у.). Такую же смесь той же массы, растворённую в воде, обработали избытком нитрата серебра. Масса образовавшегося осадка оказалась равной 6,862 г. Вычислите массовые доли солей в исходной смеси.



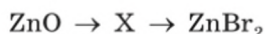
## ГРУППОВАЯ РАБОТА

Синтез солей цинка из простых веществ.

Опишите получение нитрата цинка, сульфата цинка и тетрагидроксоцинката натрия только из простых веществ с помощью только окислительно-восстановительных реакций. (Выполните задание, работая в группах по 5–6 человек.)

## ЗАДАНИЯ В ТЕСТОВОЙ ФОРМЕ

- В оцинкованном сосуде нельзя хранить раствор
  - нитрата калия
  - хлорида магния
  - хлорида натрия
  - сульфата меди(II)
- Гидроксид цинка взаимодействует с каждым из двух веществ
  - $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{KMnO}_4$
  - $\text{NH}_3$  и  $\text{KOH}$
  - $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$
  - $\text{NaOH}$  и  $\text{BaCl}_2$
- В схеме превращений



вещество X — это

- гидроксид цинка
- нитрат цинка
- ацетат цинка
- хлорид цинка

4. Установите соответствие между веществом и формулами реагентов, с каждым из которых это вещество может взаимодействовать.

**Вещество**

- оксид цинка
- хлорид цинка
- сульфид цинка
- карбонат цинка

**Формулы реагентов**

- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{p-p})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p-p})$
- $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$
- $\text{NH}_3(\text{p-p})$ ,  $\text{AgNO}_3(\text{p-p})$
- $\text{HCl}(\text{p-p})$ ,  $\text{KOH}(\text{конц.})$
- $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ ,  $\text{CO}_2(\text{p-p})$
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}(\text{разб.})$

5. Карбонат цинка

- имеет ионную кристаллическую решётку
- при термическом разложении образует оксид цинка и оксид углерода(II)
- гидролизуется с образованием кислого раствора
- окисляется азотной кислотой
- растворяется в угольной кислоте
- реагирует с соляной кислотой

## ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ К ГЛАВЕ 4

ФЦИОР (<http://fcior.edu.ru/>), модули:

- Неметаллы в природе. Общая характеристика неметаллов.
- Оксиды неметаллов и кислоты. Их классификация и свойства.
- Общая характеристика металлов. Их соединения. Значение металлов в природе и жизни человека.
- Общая характеристика металлов. Значение металлов в природе и жизни человека (углублённый уровень сложности).

- Общие способы получения металлов. Сплавы, их свойства и значение.
- Понятие о металлургии (углублённый уровень сложности).
- Оксиды и гидроксиды металлов. Строение и свойства.
- Оксиды и гидроксиды металлов. Строение и свойства (углублённый уровень сложности).
- Химическая промышленность и химические технологии. Сырьё для химической промышленности. Научные принципы химического производства.
- Химическое загрязнение окружающей среды.
- Лабораторная работа «Решение экспериментальных задач на качественный анализ неорганических веществ».
- Лабораторная работа «Особые свойства азотной кислоты».
- Лабораторная работа «Свойства металлов».
- Лабораторная работа «Свойства оксидов металлов».
- Лабораторная работа «Электрохимическая коррозия металлов».
- Тесты по теме «Неметаллы».
- Тесты по теме «Неметаллы» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Общая характеристика неметаллов».
- Тесты по теме «Вода и её свойства» (вариатив).
- Тесты по теме «Оксиды и кислоты».
- Тесты по теме «Металлы».
- Тесты по теме «Металлы» (углублённый уровень сложности).
- Тесты по теме «Общая характеристика металлов».
- Тесты по теме «Общие способы получения металлов».
- Тесты по теме «Соединения металлов — оксиды и гидроксиды».
- Тесты по теме «Химия в повседневной жизни».
- Тесты по теме «Химия и здоровье».
- Тесты по теме «Промышленное получение химических веществ».
- Тесты по теме «Химическое загрязнение окружающей среды и его последствия».



# ПРАКТИКУМ

## *Практическая работа 1. Гидролиз солей*

### **Опыт 1. Совместный гидролиз**

Поместите в пробирку 2 мл раствора сульфата алюминия, затем добавляйте по каплям раствор карбоната натрия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

Какие другие соли алюминия можно использовать в данном эксперименте? Какие другие катионы, кроме иона алюминия  $Al^{3+}$ , можно использовать для проведения совместного гидролиза с карбонатами? Какие другие анионы, кроме карбонат-иона, можно использовать для проведения совместного гидролиза с солями алюминия?

### **Опыт 2. Влияние изменения температуры на смещение равновесия гидролиза**

Поместите в пробирку 2 мл раствора ацетата натрия и 2 капли раствора фенолфталеина. Запишите наблюдения, отмечая характер и интенсивность окраски. Осторожно нагрейте содержимое пробирки: можно поставить её в стакан с кипящей водой. Вновь запишите наблюдения, отмечая изменение интенсивности окраски. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

Экзо- или эндотермической является реакция гидролиза?

## *Практическая работа 2. Гидрохсокомплексы металлов*

### **Опыт 1. Получение гидрохсокомплексов металлов**

Поместите в пробирку 10 капель раствора соли алюминия, затем добавляйте по каплям разбавленный раствор щёлочи до прекращения выпадения осадка. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме. К образовавшемуся осадку добавляйте по каплям концентрированный раствор щёлочи

до полного растворения осадка. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Повторите эксперимент дважды, взяв в первый раз вместо раствора соли алюминия раствор соли цинка, а во второй раз — раствор соли хрома(III). Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Содержимое всех трёх пробирок оставьте для следующего опыта.

## **Опыт 2. Разрушение гидроксокомплексов металлов под действием сильных кислот**

В каждую из трёх оставшихся после предыдущего опыта пробирок добавляйте по каплям соляную кислоту до образования осадка, а затем до его полного растворения. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций (всего шесть) в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Можно ли заменить в этом опыте соляную кислоту на серную или азотную? Дайте пояснения.

## **Практическая работа 3. Получение водорода и кислорода**

### **Опыт 1. Получение водорода**

Поместите в пробирку 2 мл соляной кислоты и добавьте 0,1—0,2 г железной стружки или одну-две гранулы цинка. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Закройте отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой и соберите выделяющийся газ во вторую пробирку. После завершения реакции поднесите осторожно зажжённую спичку к отверстию второй пробирки. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Можно ли собирать водород методом вытеснения воды? Как должна быть размещена газоотводная трубка в первой пробирке: выходным отверстием вниз или вверх? Дайте пояснения.

### **Опыт 2. Получение кислорода**

Поместите в пробирку 5 мл разбавленного (3%-ного) раствора пероксида водорода, добавьте несколько крупинок оксида марганца(IV). Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.



Закройте отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой и соберите выделяющийся газ во вторую пробирку. После завершения реакции во вторую пробирку внесите тлеющую лучинку. Запишите наблюдения.

С какой целью в пробирку с раствором пероксида водорода добавляют оксид марганца(IV)? Каким образом собирают кислород: вытеснением воды или воздуха? Как должна быть размещена газоотводная трубка в первой пробирке: выходным отверстием вниз или вверх? Дайте пояснения. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится реакция, которая использовалась для получения кислорода?

### **Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода**

Поместите в одну пробирку 3 капли раствора перманганата калия, а в другую 3 капли раствора иодида калия. Добавьте в каждую пробирку по 4 капли разбавленного раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по каплям разбавленный (3%-ный) раствор пероксида водорода. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

### **Опыт 4. Разложение пероксида водорода под действием каталазы**

Поместите в пробирку 3 мл разбавленного (3%-ного) раствора пероксида водорода, а затем поместите в неё небольшой кусочек свежего сырого мяса. Запишите наблюдения. Сделайте вывод. Составьте уравнение реакции.

С какими целями раствор пероксида водорода (перекись водорода) применяется в медицине?

## **Практическая работа 4. Свойства галогенид-ионов. Свойства иода**

### **Опыт 1. Получение малорастворимых галогенидов серебра**

В одну пробирку поместите 2 капли раствора хлорида калия, во вторую 2 капли раствора бромиды калия, в третью 2 капли раствора иодида калия. В каждую пробирку добавьте по одной капле раствора

нитрата серебра. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

В каждую пробирку добавьте несколько капель концентрированного раствора аммиака. Содержимое пробирок интенсивно встряхните. Запишите наблюдения и сделайте вывод.

### **Опыт 2. Окислительные свойства иода**

В пробирку поместите 5 капель раствора сульфита натрия, затем добавьте по каплям раствор иода в иодиде калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной форме, приведите электронный баланс.

Какие ещё вещества окисляются иодом? Приведите несколько веществ и составьте уравнения реакций.

### **Опыт 3. Восстановительные свойства иода**

Поместите в пробирку 1 каплю крахмального клейстера и 5 капель раствора иодида калия. Осторожно, по каплям, добавьте хлорную воду до появления окраски, а затем до исчезновения окраски. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции взаимодействия иода с хлорной водой, приведите электронный баланс.

Объясните, почему сначала окраска появляется, а затем исчезает. Для каких целей используется иод-крахмальная реакция?

## **Практическая работа 5.** **Свойства серы и её соединений**

### **Опыт 1. Диспропорционирование серы**

В пробирку поместите один кристаллик серы и 1 мл концентрированного раствора щёлочи. Содержимое пробирки нагрейте до полного растворения серы. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной форме, приведите электронный баланс.

Какие ещё вещества диспропорционируют в растворе щёлочи?

### **Опыт 2. Получение сернистой кислоты**

В пробирку, снабжённую газоотводной трубкой, поместите одну лопаточку твёрдого сульфита натрия и 1 мл разбавленной соляной кислоты. Пробирку нагрейте, выделяющийся газ соберите в другую пробирку.



ку, заполненную примерно на  $\frac{1}{4}$  дистиллированной водой. Осторожно определите запах образовавшегося раствора. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме. Оставьте содержимое пробирки для следующих опытов.

В полной ли мере химическая формула  $\text{H}_2\text{SO}_3$  отвечает полученной кислоте? Ответ поясните.

### **Опыт 3. Кислотно-основные свойства сернистой кислоты и её солей**

Поместите в пробирку 1 мл приготовленного в предыдущем опыте раствора сернистой кислоты и 1 каплю раствора метилоранжа. Отметьте цвет индикатора. Добавьте в пробирку по крупинкам твёрдый сульфит натрия. Как изменился цвет индикатора?

Повторите опыт, заменив метилоранж на лакмус. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

В две пробирки поместите по 10 капель раствора сульфита натрия. В одну пробирку добавьте раствор фенолфталеина, в другую — лакмуса. Отметьте цвет индикаторов в каждой пробирке. Добавьте по очереди в каждую пробирку приготовленный в опыте 2 раствор сернистой кислоты. Запишите наблюдения.

### **Опыт 4. Восстановительные свойства сернистой кислоты**

Поместите в две пробирки по 1 мл приготовленного в опыте 2 раствора сернистой кислоты. В одну пробирку добавьте по 10 капель раствора дихромата калия и разбавленного раствора серной кислоты. В другую — раствор сульфата железа(III).

Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, приведите электронный баланс.

Какие ещё вещества могут быть восстановлены сернистой кислотой? Может ли сернистая кислота проявлять окислительные свойства? Ответ поясните, при необходимости приведите уравнения реакций.

### **Опыт 5. Получение сульфита бария (качественная реакция на сульфит-ион)**

В одну пробирку поместите 5 капель приготовленного в опыте 2 раствора сернистой кислоты, в другую — 5 капель раствора сульфита натрия. Добавьте в каждую пробирку по 5 капель раствора хлорида

бария. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

В пробирку с образовавшимся осадком добавьте 5 капель разбавленной соляной кислоты. Запишите наблюдения.

Объясните, почему на первом этапе опыта осадок образовался только в одной пробирке.

### **Опыт 6. Качественная реакция на сульфат-ион**

В одну пробирку поместите 5 капель разбавленного раствора серной кислоты, в другую — 5 капель раствора сульфата натрия. Добавьте в каждую пробирку по 5 капель раствора хлорида бария. Запишите наблюдения. В обе пробирки с образовавшимися осадками добавьте 5 капель разбавленной соляной кислоты. Наблюдаются ли какие-нибудь изменения? Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

Объясните различие в поведении сернистой кислоты и серной кислоты по отношению к хлориду бария. Объясните различие в поведении сульфита бария и сульфата бария по отношению к соляной кислоте.

## **Практическая работа 6.**

### **Получение азота и аммиака.**

### **Свойства соединений азота и фосфора**

#### **Опыт 1. Получение аммиака**

Поместите в пробирку по одной лопаточке твёрдых веществ: хлорида аммония и оксида кальция. Стеклопалочкой перемешайте смесь. Осторожно определите запах. Нагрейте пробирку, после чего поднесите к её отверстию влажную индикаторную бумажку. Это может быть универсальный индикатор или красный лакмус. Запишите наблюдения. Составьте уравнение протекающей реакции.

Каким веществом можно заменить в данном эксперименте хлорид аммония?

Объясните, почему при использовании гидроксида кальция аммиак выделяется в смеси с парами воды, а при использовании избытка оксида кальция — в индивидуальном виде.

#### **Опыт 2. Свойства хлорида аммония**

Поместите в пробирку лопаточку твёрдого хлорида аммония. Осторожно нагрейте только ту часть пробирки, где находится соль. Сразу



после исчезновения соли на дне пробирки прекратите нагревание. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Какой можно сделать вывод об обратимости реакции?

Поместите в пробирку 1 мл раствора хлорида аммония, затем добавьте несколько капель раствора щёлочи. Докажите экспериментально выделение аммиака. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Поместите в пробирку 1 мл раствора хлорида аммония. Докажите экспериментально наличие в растворе хлорид-иона. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

### **Опыт 3. Получение азота**

Поместите в пробирку примерно 2 мл раствора хлорида аммония, после чего нагрейте пробирку до кипения её содержимого. После прекращения нагревания добавьте по каплям примерно такой же объём раствора нитрита калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

Как экспериментально доказать, что выделяющийся газ не проявляет кислотно-основных свойств? Как экспериментально доказать, что выделяющийся газ не поддерживает горение?

### **Опыт 4. Окислительно-восстановительная двойственность нитрит-иона**

Поместите в одну пробирку 3 капли раствора перманганата калия, а в другую 3 капли раствора иодида калия. Добавьте в каждую пробирку по 4 капли разбавленного раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по каплям раствор нитрита калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

### **Опыт 5. Окислительная способность нитрат-иона в щелочном растворе**

Поместите в пробирку 5 капель раствора нитрата калия. Добавьте гранулу цинка и слегка нагрейте пробирку. После появления характерного запаха нагревание прекратите. К отверстию пробирки поднесите полоску фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в мо-

лекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

Какие металлы, кроме цинка, можно использовать в этом эксперименте?

### **Опыт 6. Изучение условий образования фосфатов кальция**

Поместите в две пробирки по 2 мл раствора хлорида кальция. В первую пробирку добавьте такой же объём раствора гидрофосфата натрия, а во вторую — такой же объём раствора дигидрофосфата натрия. Концентрация всех растворов должна быть 0,1 моль/л. Запишите наблюдения. Составьте уравнение протекающей реакции в сокращённой ионной форме.

В первую пробирку добавьте по каплям соляную кислоту с концентрацией 1 моль/л до появления отчётливого эффекта. Во вторую пробирку добавьте раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л также до появления отчётливого эффекта. Составьте уравнения реакций в сокращённой ионной форме. Сделайте выводы о возможности образования осадков.

Какое медико-биологическое значение имеет этот эксперимент?

Где, как и под какими названиями используются фосфаты кальция?

## **Практическая работа 7.**

### **Свойства соединений углерода и кремния**

#### **Опыт 1. Получение углекислого газа**

В пробирку, снабжённую газоотводной трубкой, поместите одну лопаточку сухого карбоната натрия и 1 мл разбавленной соляной кислоты. Выделяющийся газ соберите в другую пробирку методом вытеснения воздуха. Как должна быть расположена вторая пробирка относительно первой? Проведите тест на запах образовавшегося газа. Проверьте с помощью индикаторов его кислотно-основные свойства. Установите экспериментально, поддерживает ли образовавшийся газ горение. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции получения углекислого газа в молекулярной и сокращённой ионной форме.

#### **Опыт 2. Кислотно-основные свойства угольной кислоты и её солей**

В одну пробирку поместите 3 мл раствора карбоната натрия, в другую такой же объём гидрокарбоната натрия. В каждую пробирку до-



бавьте раствор фенолфталеина. Отметьте цвет индикаторов в каждой пробирке.

Пропустите через пробирку, содержащую раствор карбоната натрия, углекислый газ, полученный так же, как описано в опыте 1. Как изменился цвет индикатора? Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме между углекислым газом и карбонатом натрия.

Какую реакцию среды имеет раствор гидрокарбоната натрия? В чём заключается разница в реакции среды водных растворов двух кислых солей: гидросульфита натрия и гидрокарбоната натрия? В чём причина этой разницы?

### **Опыт 3. Взаимодействие угольной кислоты с карбонатом кальция**

Получите, как описано в опыте 1, углекислый газ. Пропустите его через пробирку, содержащую взвесь (суспензию) карбоната кальция в воде. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

В полной ли мере химическая формула  $\text{H}_2\text{CO}_3$  отвечает угольной кислоте? Ответ поясните. В основе каких природных явлений лежит описанная в этом опыте реакция? Как результат этой реакции может отражаться на наших бытовых условиях?

### **Опыт 4. Разрушение гидроксокомплексов металлов под действием углекислого газа**

Приготовьте в одной пробирке тетрагидроксоцинкат натрия, а в другой — тетрагидроксоалюминат натрия, как описано в опыте 1 из практической работы 2. Получите, как описано в опыте 1, углекислый газ. Пропустите его через оба раствора комплексных соединений до отчётливого эффекта. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме.

С помощью каких других газов можно разрушить гидроксокомплексы металлов?

### **Опыт 5. Совместный гидролиз ионов аммония и силикат-ионов**

Поместите в пробирку по 2 мл растворов хлорида аммония и силиката натрия. Проведите тест на кислотно-основные свойства выделяющегося газа. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

Какие ещё ионы вступают в реакции совместного гидролиза?

## **Опыт 6. Взаимодействие угольной кислоты с силикатом натрия**

Получите, как описано в опыте 1, углекислый газ. Пропустите его через пробирку, содержащую раствор силиката натрия. Запишите наблюдения. Объясните причину протекания реакции. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Как и под каким названием применяются растворимые силикаты?

## **Практическая работа 8.** **Изучение качественных реакций ионов металлов IA- и IIA-групп**

### **Опыт 1. Окрашивание пламени ионами металлов IA- и IIA-групп**

Для эксперимента используют твёрдые соли лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария.

Поместите кончик нихромовой проволоочки (её можно заменить графитом) в пробирку с соляной кислотой, после чего прокалите его в несветящейся части пламени до исчезновения окраски пламени. Охлаждённой проволоочкой захватите несколько мелких кристаллов соли, после чего внесите её в верхнюю часть пламени горелки. Отметьте цвет пламени.

Если при проведении опыта с солью калия наблюдается жёлтое окрашивание, используйте сине-зелёный светофильтр, поглощающий жёлтые лучи.

Объясните, почему проба на окрашивание пламени очень чувствительна для ионов s-металлов. Почему проба сухой соли калия может дать жёлтое окрашивание?

### **Опыт 2. Качественная реакция на ион магния**

В пробирку поместите 4 капли раствора хлорида магния, 3 капли раствора хлорида аммония и 3 капли раствора аммиака. В пробирку добавьте раствор гидрофосфата натрия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Какую систему образует смесь, содержащая ион аммония и аммиак? В какой среде (кислая, нейтральная, щелочная) проходит эта реакция?



### Опыт 3. Качественная реакция на ион кальция

В пробирку поместите 4 капли раствора хлорида кальция, затем добавляйте по каплям раствор оксалата аммония. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

В пробирку добавьте 3 капли раствора уксусной кислоты, содержащее пробирки нагрейте и взболтайте. Произошли ли какие-нибудь изменения?

### Опыт 4. Качественная реакция на ион бария

В пробирку поместите 4 капли раствора хлорида бария и 2 капли раствора ацетата натрия, затем добавляйте по каплям раствор дихромата калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в сокращённой ионной форме.

Как видно из уравнения перехода дихромат-иона в хромат-ион:



протекающего в ходе реакции, высвобождаются ионы водорода.

Какую систему образует смесь, содержащая катион водорода  $\text{H}^+$  и ацетат-ион (в избытке)? В какой среде (кислая, нейтральная, щелочная) проходит эта реакция?

## Практическая работа 9. Свойства алюминия

### Опыт 1. Растворение алюминия в кислотах и щелочах

В три пробирки поместите небольшое количество алюминиевой стружки (или по одной грануле). В каждую пробирку поместите по 2 мл следующих растворов: в первую пробирку — уксусной кислоты, во вторую — хлороводорода (соляной кислоты); в третью — концентрированного раствора щёлочи (гидроксида калия или натрия). Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в сокращённой ионной форме.

По окончании реакции содержимое второй пробирки разбавьте вдвое, добавив дистиллированной воды, после чего нагрейте до кипения. Произошли ли какие-нибудь изменения?

Сравните скорость растворения алюминия в соляной кислоте и в растворе уксусной кислоты. Чем ещё, помимо скорости реакции, различаются эти два взаимодействия?

## **Опыт 2. Взаимодействие тетрагидроксоалюминат-иона с ионами алюминия**

Приготовьте в пробирке 1 мл раствора тетрагидроксоалюмината натрия, как описано в опыте 1 из практической работы № 2, избегая избытка щёлочи. Добавьте к приготовленному раствору по каплям раствор хлорида алюминия до отчётливого аналитического эффекта.

Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме. Сделайте вывод.

## **Практическая работа 10. Свойства соединений хрома**

### **Опыт 1. Взаимодействие солей хрома(III) с аммиаком и щёлочью**

В две пробирки поместите по 4 капли раствора хлорида хрома(III). В первую пробирку добавьте по каплям раствор аммиака, а во вторую — раствор щёлочи до образования раствора. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме.

В чём заключается различие во взаимодействии солей хрома(III) с аммиаком и щёлочью? Объясните причину этого различия.

Раствор во второй пробирке оставьте для проведения следующего опыта.

### **Опыт 2. Окисление соединений хрома(III) в щелочной среде**

В пробирку, оставленную после предыдущего опыта, поместите 3 капли раствора пероксида водорода. Содержимое пробирки нагрейте до кипения. Наблюдайте за изменением цвета раствора. Посмотрите, не выделяются ли из раствора пузырьки газа. Если газ выделяется, нагревайте до тех пор, пока образование пузырьков не прекратится. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

В данном опыте пероксид водорода — окислитель, выделение пузырьков газа (кислорода) наблюдается в том случае, если пероксид водорода — восстановитель. Объясните, почему же в этом опыте может наблюдаться выделение кислорода.

Раствор оставьте для проведения следующего опыта.



### **Опыт 3. Изучение равновесия дихромат — хромат в водной среде**

В пробирку, оставленную после предыдущего опыта, поместите 3 капли разбавленного раствора серной кислоты. Если появится синее или голубое окрашивание, пробирку для разложения неустойчивых надхромовых кислот оставьте на некоторое время в штативе. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции перехода хромат-иона в дихромат-ион в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Половину содержимого пробирки с оранжевым раствором перелейте во вторую пробирку. В одну пробирку добавьте раствор щёлочи. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции перехода дихромат-иона в хромат-ион в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Другую пробирку оставьте для следующего опыта.

### **Опыт 4. Восстановление соединений хрома(VI) в кислой среде**

В пробирку, оставленную после предыдущего опыта, поместите 3 капли концентрированной соляной кислоты. При отсутствии отчётливого эффекта содержимое пробирки нагрейте. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

Какие формы соединений хрома устойчивы в кислой среде, а какие — в щелочной?

## ***Практическая работа 11. Получение и свойства соединений марганца***

### **Опыт 1. Получение гидроксида марганца(II) и его окисление**

Поместите в пробирку 10 капель хлорида марганца(II), затем добавляйте по каплям раствор гидроксида калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме.

Взболтайте содержимое пробирки и половину его перенесите в другую пробирку. Первую пробирку поставьте в штатив для сравнения. Во вторую пробирку добавьте 3 капли раствора пероксида водорода. Как со временем изменяется цвет содержимого в первой пробирке? Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, приведите электронный баланс.

Что является окислителем по отношению к полученному гидроксиду марганца(II) в первой пробирке? В какой среде протекает реакция? К какому типу реакций — гетерогенным или гомогенным — относятся реакции в первой и второй пробирке?

## **Опыт 2. Окислительные свойства оксида марганца(IV)**

Поместите в пробирку половину лопаточки оксида марганца(IV), затем добавьте 5 капель раствора серной кислоты и по каплям раствор пероксида водорода. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и сокращённой ионной форме, приведите электронный баланс.

Объясните, как кислотность среды влияет на взаимопревращения соединений марганца(II) и марганца(IV).

## **Практическая работа 12. Получение и свойства соединений железа**

### **Опыт 1. Получение гидроксидов железа**

Поместите в две пробирки по 4 капли раствора хлорида железа(II), а в третью пробирку — такой же объём раствора хлорида железа(III). В каждую пробирку добавьте по 6 капель раствора гидроксида калия. Сравните цвет образующихся осадков. Во вторую пробирку добавьте 3 капли раствора пероксида водорода. Как со временем изменяется цвет содержимого в первой пробирке? Запишите наблюдения. Составьте уравнения обменных реакций в сокращённой ионной форме, а окислительно-восстановительных — в молекулярной форме.

К какому типу реакций — гетерогенным или гомогенным — относится образование гидроксида железа(II) и его окисление?

### **Опыт 2. Качественная реакция на ион железа $\text{Fe}^{2+}$**

Поместите в пробирку 2 капли раствора хлорида железа(II), затем добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красной кровяной соли). Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

### **Опыт 3. Качественные реакции на ион железа $\text{Fe}^{3+}$**

Поместите в две пробирки по 2 капли раствора хлорида железа(III). В первую пробирку добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата(II)



калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  (жёлтой кровяной соли). Во вторую пробирку добавьте 2 капли раствора тиоцианата аммония  $NH_4NCS$  (роданида аммония). Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Объясните, почему при смешивании растворов гексацианоферрата(III) калия и гексацианоферрата(II) калия изменений не происходит. Приведите примеры комплексных соединений железа, имеющих медико-биологическое значение.

#### **Опыт 4. Окислительные способности соединений железа(III)**

Поместите в три пробирки по 5 капель раствора хлорида железа(III). В первую пробирку добавьте сначала 1 каплю крахмального клейстера, а затем по каплям раствор иодида калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции, приведите электронный баланс.

Во вторую пробирку добавьте медную стружку или кусочек медной проволоки, в третью — железную стружку. Взбалтывайте содержимое пробирок примерно 2 минуты. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций, приведите электронный баланс.

Каким образом с помощью этого опыта доказывается факт восстановления хлорида железа(III)? Какими другими веществами можно восстановить соли железа(III) до солей железа(II)?

### **Практическая работа 13.** **Свойства меди и её соединений**

#### **Опыт 1. Отношение меди к действию кислот**

Поместите в две пробирки по кусочку медной проволоки. В одну пробирку добавьте раствор серной кислоты, в другую — раствор азотной кислоты, так чтобы проволока была покрыта жидкостью. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Объясните, почему реакция протекает только в одной пробирке. Объясните, почему при добавлении к меди соляной кислоты с течением времени раствор приобретает голубой цвет, характерный для гидратированных ионов меди(II).

#### **Опыт 2. Получение гидроксида и амминокомплекса меди(II)**

Поместите в пробирку 5 капель раствора сульфата меди(II), затем добавьте по каплям раствор аммиака до появления последовательно

двух отчётливых эффектов. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Приведите примеры комплексных соединений меди(II), имеющих медико-биологическое значение.

Пробирку оставьте для проведения следующего эксперимента.

### **Опыт 3. Разрушение амминокомплекса меди(II)**

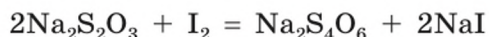
В пробирку, оставшуюся после предыдущего опыта, добавьте по каплям разбавленный раствор серной кислоты до образования раствора голубого цвета. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Пробирку оставьте для проведения следующего эксперимента.

### **Опыт 4. Окислительные способности соединений меди(II)**

В пробирку, оставшуюся после предыдущего опыта, добавьте по каплям раствор иодида калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Для удаления из полученной смеси иода добавьте в пробирку по каплям раствор тиосульфата натрия. Иод реагирует с тиосульфатом натрия по реакции:



Запишите наблюдения.

Какое вещество, содержащее медь, осталось в пробирке?

Пробирку оставьте для проведения следующего эксперимента.

### **Опыт 5. Получение амминокомплекса меди(I) и его окисление**

В пробирку, оставшуюся после предыдущего опыта, добавьте по каплям раствор аммиака до растворения осадка. Отметьте цвет образовавшегося раствора. Добавьте к полученному раствору 3 капли раствора пероксида водорода. Запишите наблюдения. Объясните изменение окраски раствора.

## **Практическая работа 14.**

### **Свойства цинка и его соединений**

#### **Опыт 1. Растворение цинка в кислотах и щелочах**

В две пробирки поместите по одной грануле цинка. В первую пробирку добавьте 2 мл соляной кислоты, во вторую — такой же объём



концентрированного раствора гидроксида калия. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Какой металл, кроме цинка, также реагирует как с кислотами, так и со щелочами?

## **Опыт 2. Образование гидрокси- и амминокомплекса цинка**

Поместите в пробирку 1 мл раствора хлорида цинка, затем по каплям добавляйте раствор гидроксида калия — сначала до образования осадка, а затем до его растворения.

Повторите опыт, заменив раствор щёлочи на раствор аммиака. Запишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Какой ион металла образует амминокомплекс, но не образует гидроксокомплекс? Какой ион металла образует гидроксокомплекс, но не образует амминокомплекс? Какой ион металла не образует ни гидроксокомплекс, ни амминокомплекс?

## **Практическая работа 15.**

### **Решение экспериментальных задач**

Различите экспериментально две соли, находящиеся в пронумерованных (№ 1 и № 2) пробирках.

Варианты заданий:

- 1) хлорид цинка и хлорид алюминия;
- 2) сульфат натрия и бромид натрия;
- 3) нитрат аммония и нитрат калия;
- 4) сульфат меди(II) и хлорид меди(II);
- 5) хлорид железа(II) и хлорид железа(III);
- 6) сульфат магния и сульфат калия;
- 7) карбонат натрия и нитрат натрия;
- 8) сульфит натрия и сульфат натрия;
- 9) нитрат марганца(II) и нитрат магния;
- 10) гидрокарбонат натрия и гидросульфит натрия;
- 11) нитрат бария и нитрат кальция;
- 12) сульфат аммония и сульфат калия.

## Ответы

### Ответы к задачам

#### § 3

1. 897 кДж.
2. 50 кДж.
3. 759 кДж.

#### § 4

1. В 6,25 раза.
2. Снизить до 20 °С.

#### § 5

1.  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
2. Хром.
3.  $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 25\%$ .
4.  $w(\text{HCl}) = 4,9\%$ .
5.  $\varphi(\text{HCl}) = 67\%$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = 33\%$ .

#### § 6

1.  $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,198$  моль.
2.  $w(\text{соль}) = 3,24\%$ .
3.  $m_{\text{р-ра}} = 187,5$  г.
4.  $m(\text{H}_2\text{O}) = 60$  г.
5.  $m(\text{H}_2\text{O}) = 271,8$  г.
6.  $m(\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 50,5$  г.
7.  $w(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 16\%$ .

#### § 7

1.  $n(\text{K}) = 0,402$  моль;  $m(\text{H}_2\text{O}) = 135$  г.
2.  $w(\text{HCl}) = 4,73\%$ ;  
 $w(\text{MgCl}_2) = 12,3\%$ .

#### § 8

1.  $V(\text{SO}_2) = 13,44$  л.
2.  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 48$  г.

#### § 9

1.  $V(\text{NH}_3) = 8,96$  л.
2.  $w(\text{KOH}) = 4,23\%$ .

#### § 10

1.  $m(\text{NaAlO}_2) = 65,6$  г.
2.  $m(\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2) = 62,4$  г.

#### § 11

1.  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+ = 4 : 1$ ;  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+ = 2 : 1$ .

2.  $V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 8,39$  мл;  
 $V_{\text{р-ра}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 39,1$  мл.

#### § 12

1.  $w(\text{KCl}) = 9,74\%$ ;  
 $w(\text{HCl}) = 7,16\%$ .
2.  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8,38\%$ ;  $w(\text{CuSO}_4) = 3,42\%$ .

#### § 13

1.  $V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_3) = 95,1$  мл.
2.  $w(\text{KOH}) = 33,1\%$ .

#### § 14

1. Молибден.
2.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

#### § 15

1.  $V(\text{H}_2) = 6,72$  л.
2.  $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 18,1\%$ .

#### § 16

1.  $w(\text{HCl}) = 1,9\%$ ;  $w(\text{KCl}) = 7,8\%$ ;  
 $w(\text{CrCl}_3) = 16,6\%$ .
2.  $m(\text{Al}) = 0,405$  г.
3.  $m_{\text{р-ра}}(\text{BaCl}_2) = 52$  г.

#### § 17

1.  $w(\text{K}_2\text{SO}_3) = 24,6\%$ .
2.  $w(\text{HCl}) = 3,3\%$ ;  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25,8\%$ .

#### § 18

1.  $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,73\%$ ;  
 $w((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 14,5\%$ .
2.  $w(\text{NaOH}) = 8\%$ .
3.  $m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 33,1$  г.

#### § 19

1.  $w(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 12,9\%$ ;  
 $w(\text{HNO}_3) = 9,94\%$ .
2.  $V(\text{CO}_2) = 2,24$  л.

#### § 20

1.  $m(\text{MgCl}_2) = 190$  г.



2.  $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,49 \text{ г.}$

§ 21

1.  $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,16 \%$ ;  
 $w(\text{Na}_2\text{S}) = 0,94 \%$ .  
 2.  $m(\text{сплав}) = 207 \text{ г.}$

§ 22

1.  $w(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3,85 \%$ ;  
 $w(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 7,7 \%$ .  
 2.  $m(\text{KHCO}_3) = 20 \text{ г.}$

§ 23

1.  $w(\text{MnCl}_2) = 9,91 \%$ ;  
 $w(\text{KCl}) = 11,7 \%$ .  
 2.  $w(\text{KOH}) = 2,62 \%$ .

§ 24

1.  $w(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 19,9 \%$ ;  
 $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 25,9 \%$ .  
 2.  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,32 \%$ ;  
 $w(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 12,7 \%$ .

§ 25

1.  $w(\text{HCl}) = 7,87 \%$ .  
 2.  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 62,5 \%$ ;  
 $w(\text{CuO}) = 37,5 \%$ .

§ 26

1.  $w(\text{Zn}) = 82,3 \%$ ;  $w(\text{Si}) = 17,7$ .  
 2.  $w(\text{AlBr}_3) = 57,3 \%$ ;  
 $w(\text{ZnI}_2) = 42,7 \%$ .

**Ответы к заданиям в тестовой форме**

Номер параграфа	Номер задания				
	1	2	3	4	5
1	1	4	1	2 5 4 3	3 4 6
2	3	3	1	2 4 1 3	2 4 5
3	2	4	1	2 1 3 4	2 4 5
4	3	2	2	2 2 1 4	4 5 6
6	1	2	4	3 4 2 2	2 3 6
7	1	4	3	4 2 5 3	2 4 5
8	1	4	4	2 6 3 4	1 2 3
9	1	2	2	4 3 1 2	1 2 4
10	3	3	4	1 4 5 6	1 2 4
11	3	2	3	2 3 1 4	2 3 5
12	2	3	4	1 4 5 3	1 2 5
13	1	3	2	2 3 5 4	2 4 6
14	1	4	3	2 3 4 1	1 2 5
15	1	3	3	4 5 1 2	1 4 5
16	3	4	X — 1; Y — 5	3 4 2 1	1 2 3
17	1	2	X — 4; Y — 5	6 1 2 2	1 3 5
18	3	2	X — 1; Y — 3	4 6 5 3	1 2 4
19	2	1	X — 3; Y — 2	4 3 2 5	4 5 6
20	4	4	X — 4; Y — 3	2 6 4 3	1 3 5
21	2	2	X — 2; Y — 3	5 6 1 2	1 3 5
22	3	2	4	2 4 5 3	1 2 3
23	3	4	1	3 6 5 4	2 5 6
24	3	1	2	2 1 5 6	1 3 5
25	2	1	X — 2; Y — 4	3 2 4 6	4 5 6
26	4	2	3	4 3 2 5	1 5 6

## Предметно-именной указатель

- Абстиненция 243  
Азот 199  
Азотистая кислота 206  
Азотная кислота 208  
Аквакомплексы 73  
Активный транспорт 244  
Акцептор электронной пары 24  
Алкалиемия 123  
Аллотропные модификации 168  
Алмаз 224  
Алюминий 250  
Амфолиты 102  
Амфотерность 109  
Анион 9  
Анод 143  
Апатиты 198  
*Аррениус С.* 55  
Атом 4  
Атомный радиус 15  
Ацетилениды 226  
Ацидемия 123
- Барий 248  
Бериллий 246  
*Брёнстед Й.* 100  
Буферная ёмкость 117  
Буферные системы 116
- Валентность 10  
Валентные электроны 8  
Валентный угол 24  
Водород 165  
Водородный показатель pH 115  
Восстановитель 130
- Галогены 175  
Галогеноводороды 179  
Гемоглобин 270  
Гибридизация орбиталей 25  
Гидриды 167  
Гидроксокомплексы 111  
Гидролиз  
— ионный 104  
— совместный 106  
Гиперсидероз 271  
Гипосидероз 271  
Глинозём 252  
Горение 35, 170  
Графит 224
- Дальтон Д.* 4  
Демокрит 4  
Диполь 23  
Дипольный момент 23  
Длина связи 24  
Донор электронной пары 24
- Железо 264  
Железопротеины 270
- Закон Авогадро 61
- Изополифосфорные кислоты 217  
Изотопы 5  
Изоэлектронные частицы 17  
Ингибиторы 57
- Калий 243  
Кальций 247  
Карбиды 226  
Каталаза 270  
Катализ 57  
— гетерогенный 57  
— гомогенный 57  
Катализаторы 57  
Катион 9  
Катод 143  
Квантовое число  
— второе (орбитальное, побочное) 7  
— первое (главное) 6  
— третье (магнитное) 7  
— четвёртое (спиновое) 8  
Кинетические уравнения 51  
Кислород 168  
Кислоты 76, 100  
Ковалентный радиус 14  
Кокс 225  
Количество вещества 61  
Комплексные соединения 148  
— макроциклические 151  
— полиядерные 151  
— хелатные 151  
Константа  
— скорости реакции 51  
— химического равновесия 43  
Концентрация  
— массовая 70  
— молярная 70  
Координационное число 150



Корпускулярно-волновой дуализм 5

Корунд 252

Кремниевые кислоты 235

Кремний 232

Кристаллические решётки

— атомные 31

— ионные 32

— металлические 32

— молекулярные 31

Кристаллогидраты 72

*Ле Шателье А.* 44

Лиганды 148

— бидентатные 150

— ододентатные 150

— полидентатные 150

Литий 243

*Лоури Т.* 100

Магний 247

Марганец 261

Массовая доля 70

Массовое число 5

Медь 273

Металлы 20

— щелочные 237

— щелочноземельные 239

Метаниды 226

Метод валентных связей 25

Механизм образования ковалентной связи

— донорно-акцепторный 25

— обменный 25

Микроэлементы 158

Миоглобин 270

Натрий 243

Нейтроны 5

Невалентное взаимодействие 28

— дисперсионное 28

— ориентационное 28

Неметаллы 21

Неэлектролиты 86

Нитраты 210

Нитриды 199, 204

Нитриты 206

Объёмная доля 70

Окислитель 129

Оксиды 76

— азота 204

Орбиталь 6

— вакантная 8

Орбитальный радиус 14

Основания 79, 101

Параметры

— интенсивные 38

— экстенсивные 38

Пассивный транспорт 244

Период полупревращения 53

Пероксидаза 270

Пероксиды 169

Полифосфаты 217

Полифосфорные кислоты 217

Правило

— Вант-Гоффа 55

— октета 20

— Хунда 10

Принцип

— исключения 8

— минимума энергии 8

— смещения химического равновесия 44

— энергетического сопряжения 42

Протоны 5

Работа 36

Раствор 69

— буферный 116

— истинный 69

— коллоидный 69

— насыщенный 71

— пересыщенный 71

Релаксация 10

Рубин 252

Сапфир 252

Сера 185

— моноклинная 186

— ромбическая 186

Серебро 277

Силаны 233

Скорость реакции 49

Соли 79

— аммония 203

— двойные 80

— кислые 79

— основные 80

— смешанные 80

— средние 79

— фосфония 215

- Сольватация 73
- Сольваты 73
- Сродство к электрону 16
- Стационарное состояние 45
- Степень ионизации 89
- Степень окисления 128
- Степень ионизации (диссоциации) 89
- Стехиометрия 60
- Сульфаты 192
- Суспензия 69
  
- Теплота 36
- Теория
  - протолитическая 100
  - электролитической диссоциации 87
- Термодинамическая система 37
  - закрытая 37
  - открытая 37
  
- Угарный газ 226
- Углекислый газ 228
- Углерод 223
- Угольная кислота 230
- Уравнение Аррениуса 55
  
- Фактор
  - энтальпийный 40
  - энтропийный 40
- Ферраты 269
- Ферропорфирины 270
- Флюорит 238
- Фосфиды 214
- Фосфин 215
- Фосфор 212
- Фосфориты 198
- Фосфорная кислота 218
  
- Химическая связь 19
  - водородная 28
  - ионная 19, 22
  - ковалентная 19
  - ковалентная неполярная 22
  - ковалентная полярная 22
  - металлическая 21
  - $\pi$ -связь 26
  - $\sigma$ -связь 26
- Химическая термодинамика 37
- Химические реакции
  - гетерогенные 49
  - гомогенные 49
  - замещения 83
  - квазимгновенные 47
  - нейтрализации 91
  - необратимые 43
  - несамопроизвольные (вынужденные) 36
  - обмена 84
  - обратимые 42
  - окислительно-восстановительные 131
  - разложения 82
  - самопроизвольные 36
  - соединения 81
  - экзотермические 38
  - эндотермические 38
- Химические элементы
  - биогенные 156
  - органогены 156
  - электролитного фона 157
  - *s*-элементы 13
  - *p*-элементы 13
  - *d*-элементы 13
- Химическое равновесие 43
- Хром 255
- Хромирование 255
- Хроматы 258
  
- Цинк 281
- Цитохромы 270
  
- Электролиз 143
- Электролиты 86
  - сильные 88
  - слабые 88
- Электронные конфигурации атомов 8
- Электроотрицательность 20
- Электрохимическая ячейка 143
- Элементарный акт 47
- Эмульсия 69
- Энергия
  - активации реакции 56
  - внутренняя 38
  - Гиббса 41
  - ионизации 16
  - связи 24
- Энтальпия 39
- Энтропия 40
  
- Ядро атома 5



# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ГРУППЫ

IA

1  
H  
ВОДОРОД  
1,00794  
1s<sup>1</sup>

IIA

3 Be 4  
ЛИТИЙ БЕРИЛЛИЙ  
6,941 9,01218  
2s<sup>1</sup> 2s<sup>2</sup>

11 Na 12  
НАТРИЙ МАГНИЙ  
22,98977 24,305  
3s<sup>1</sup> 3s<sup>2</sup>

19 K 20  
КАЛИЙ КАЛЬЦИЙ  
39,0983 40,078  
4s<sup>1</sup> 4s<sup>2</sup>

37 Rb 38  
РУБИДИЙ СТРОНЦИЙ  
85,4678 87,62  
5s<sup>1</sup> 5s<sup>2</sup>

55 Cs 56  
ЦЕЗИЙ БАРИЙ  
132,9054 137,33  
6s<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup>

87 Fr 88  
ФРАНЦИЙ РАДИЙ  
(223) (226)  
7s<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup>

IIIБ

21 Sc 22  
СКАНДИЙ ТИТАН  
44,9559 47,88  
3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>

39 Y 40  
ИТРИЙ ЦИРКОНИЙ  
88,9059 91,22  
4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup> 4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>

57 La 72  
ЛАНТАН ГАФНИЙ  
138,81 178,49  
5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup>

89 Ac 104  
АКТИНИЙ РЕЗЕРФОРДИЙ  
(227) (261)  
6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup>

IVБ

23 V 24  
ВАНАДИЙ ХРОМ  
50,9415 51,9961  
3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>4s<sup>1</sup>

41 Nb 42  
НИОБИЙ МОЛИБДЕН  
92,9064 95,94  
4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup> 4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>

73 Ta 74  
ТАНТАЛ ВОЛЬФРАМ  
180,9479 183,85  
4f<sup>14</sup>5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup>

105 Db 106  
ДУБНИЙ СИБОРГИЙ  
(268) (271)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>3</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>4</sup>7s<sup>2</sup>

VБ

25 Cr 26  
МАРГАНЕЦ ЖЕЛЕЗО  
54,9380 55,847  
3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>

43 Tc 44  
ТЕХНЕЦИЙ РУТЕНИЙ  
(98) 101,07  
4d<sup>5</sup>5s<sup>2</sup> 4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>

75 Re 76  
ОСМИЙ ИРИДИЙ  
186,207 190,23  
4f<sup>14</sup>5d<sup>5</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>

107 Bh 108  
БОРИЙ ХАССИЙ  
(267) (269)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>5</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>6</sup>7s<sup>2</sup>

VIБ

27 Co 28  
КОБАЛЬТ  
58,9332  
3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>

45 Rh 46  
РОДИЙ  
102,9055  
4d<sup>8</sup>5s<sup>1</sup>

77 Ir 78  
ИРИДИЙ  
192,22  
4f<sup>14</sup>5d<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>

109 Mt 110  
МЕЙТНЕРИЙ  
(278)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>7</sup>7s<sup>2</sup>

VIIБ

29 Cu 30  
МЕДЬ ЦИНК  
63,546 65,38  
3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>

47 Ag 48  
СЕРЕБРО КАДМИЙ  
107,8682 112,411  
4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup> 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>

79 Au 80  
ЗОЛОТО РИТТЕРИЙ  
196,96657 201  
4f<sup>14</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>

111 Rg 112  
КОПЕРНИЦИЙ  
(285)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>9</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup>

VIIIБ

31 Ga 32  
ГАЛЛИЙ ГЕРМАНИЙ  
69,723 72,64  
4s<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>

49 In 50  
ИНДИЙ ЦИНК  
114,818 117,904  
4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>

81 Tl 82  
ТАЛАНД СВИНЦ  
204,384 207,2  
4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>

113 Nh 114  
НИХОНИЙ  
(286)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup>

IXБ

33 As 34  
АРСЕН СЕЛЕН  
74,9216 78,96  
4s<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>

51 Sb 52  
АНТИМОН ТЕЛЛУР  
121,757 127,6  
4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>

83 Bi 84  
БИСМУТ ПОЛОНИЙ  
208,9804 209  
4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>

115 Mc 116  
МЭЙТЕНЕРИЙ  
(288)  
5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>14</sup>6d<sup>10</sup>7s<sup>2</sup>

АТОМНЫЙ НОМЕР  
(ЧИСЛО ПРОТОНОВ)

O

8

КИСЛОРОД

15,9994

2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>

ХИМИЧЕСКИЙ ЗНАК

НАЗВАНИЕ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ  
АТОМНАЯ МАССА

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ  
ВНЕШНЕГО СЛОЯ

● ЛАНТАНОИДЫ

● АКТИНОИДЫ

58 Ce 59  
ЦЕРИЙ ПРАЗЕОДИМ  
140,12 140,9077  
4f<sup>1</sup>6d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>2</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>

60 Nd 61  
НЕОДИМ ПРОМЕТИЙ  
144,24 (145)  
4f<sup>4</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup> 4f<sup>5</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>

62 Sm 63  
САМАРИЙ  
150,35  
4f<sup>6</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>

90 Th 91  
ТОРИЙ ПРОТАКТИНИЙ  
232,0381 231,04  
5f<sup>6</sup>6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>

92 U 93  
УРАН НЕПУТУНИЙ  
238,0289 (237)  
5f<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>

94 Pu 95  
ПЛУТОНИЙ АМЕРИЦИЙ  
(244) (243)  
5f<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup> 5f<sup>7</sup>6d<sup>0</sup>7s<sup>2</sup>

ПЕРИОДЫ

# ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

																ГРУППЫ	
																VIIIA	
																He <sup>2</sup> ГЕЛИЙ 4,002602 1s <sup>2</sup>	1
																</	



# РАСТВОРИМОСТЬ ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

	$K^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Zn^{2+}$	$Ag^+$	$Cu^{2+}$
$OH^-$	P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	—	H
$F^-$	P	P	P	M	H	H	M	H	H	H	P	P	P
$Cl^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P
$Br^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P
$I^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	H	—
$S^{2-}$	P	P	—	—	—	—	—	H	H	—	H	H	H
$HS^-$	P	P	P	P	P	P	—	—	—	—	—	—	—
$SO_3^{2-}$	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	—
$HSO_3^-$	P	P	P	P	P	P	—	—	—	—	—	—	—
$SO_4^{2-}$	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	M	P
$HSO_4^-$	P	P	P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NO_3^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$NO_2^-$	P	P	P	P	P	P	—	—	—	—	—	M	—
$PO_4^{3-}$	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
$HPO_4^{2-}$	P	P	P	H	H	M	—	—	H	—	—	—	—
$H_2PO_4^-$	P	P	P	P	P	P	—	—	P	—	P	P	—
$CO_3^{2-}$	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H
$HCO_3^-$	P	P	P	P	P	P	—	—	P	—	—	—	—
$CH_3COO^-$	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P
$SiO_3^{2-}$	P	P	—	H	H	H	—	—	H	—	H	—	—

P – растворимые      M – малорастворимые      H – нерастворимые

— – не существуют в водной среде или нет сведений о существовании соединений

## Оглавление

Предисловие .....	3
Глава 1. Строение вещества .....	4
§ 1. Строение атома .....	4
1.1. Общие представления .....	4
1.2. Состояние электрона в атоме .....	5
1.3. Электронные конфигурации атомов .....	8
1.4. Изменение атомного радиуса и образование ионов .....	15
§ 2. Химическая связь. Кристаллические решётки .....	18
2.1. Общие представления о химической связи .....	18
2.2. Электроотрицательность .....	20
2.3. Ионная связь .....	22
2.4. Ковалентная связь .....	22
2.5. Невалентные взаимодействия .....	28
2.6. Кристаллические решётки .....	30
Глава 2. Основные закономерности протекания реакций .....	36
§ 3. Элементы химической термодинамики .....	36
3.1. Реакции самопроизвольные и несамопроизвольные .....	36
3.2. Термодинамические системы и процессы .....	37
3.3. Энтальпия и энтропия .....	39
3.4. Энергия Гиббса. Энтальпийный и энтропийный факторы .....	41
3.5. Принцип энергетического сопряжения .....	42
3.6. Химическое равновесие. Константа химического равновесия ..	42
3.7. Смещение химического равновесия .....	44
§ 4. Элементы химической кинетики .....	47
4.1. Общие представления о механизмах реакций .....	47
4.2. Скорость реакции .....	50
4.3. Кинетические уравнения. Константа скорости реакции .....	52
4.4. Зависимость скорости реакции от температуры .....	55
4.5. Катализ .....	57
§ 5. Стехиометрия .....	61
5.1. Расчёт количества вещества .....	61
5.2. Соотношения между количествами веществ в химических уравнениях .....	64
§ 6. Растворы и дисперсные системы .....	69
6.1. Гомогенные и гетерогенные системы .....	69
6.2. Дисперсные системы .....	70
6.3. Растворы .....	72
6.4. Процесс растворения .....	75
Глава 3. Вещества и основные типы их взаимодействия .....	79
§ 7. Классификация неорганических веществ и реакций .....	79
7.1. Классификация неорганических веществ .....	79
7.2. Классификация реакций .....	83



§ 8. Электролитическая диссоциация. Реакция нейтрализации .....	89
8.1. Электролиты и неэлектролиты .....	89
8.2. Теория электролитической диссоциации .....	90
8.3. Диссоциация кислот, оснований и солей .....	82
8.4. Реакция нейтрализации .....	94
§ 9. Реакции обмена с участием солей .....	98
9.1. Взаимодействие средних солей с кислотами .....	98
9.2. Взаимодействие средних солей с основаниями .....	100
9.3. Взаимодействие средних солей между собой .....	102
9.4. Реакции с участием кислых солей .....	103
9.5. Гидролиз солей .....	107
§ 10. Амфотерные оксиды и гидроксиды .....	113
10.1. Общие представления .....	113
10.2. Реакции амфотерных оксидов в расплаве .....	113
10.3. Реакции амфотерных оксидов и гидроксидов в растворе .....	115
10.4. Реакции солей металлов, образующих амфотерные оксиды ...	116
§ 11. Значение кислотно-основных реакций для организма человека ....	119
11.1. Водородный показатель pH .....	119
11.2. Буферные системы .....	119
11.3. Значения pH биологических сред* .....	121
11.4. Буферные системы организма* .....	123
11.5. Взаимосвязь буферных систем организма человека* .....	124
11.6. Нарушения кислотно-основного состояния организма* .....	127
11.7. Коррекция кислотно-основного состояния организма* .....	129
§ 12. Окислительно-восстановительные реакции. Электролиз .....	131
12.1. Степень окисления .....	131
12.2. Наиболее важные окислители и восстановители .....	133
12.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.	
Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях ...	135
12.4. Суммарный коэффициент перед окислителем или	
восстановителем с учётом солеобразования .....	138
12.5. Влияние среды раствора на протекание окислительно-	
восстановительных реакций .....	140
12.6. Окислительно-восстановительные реакции с участием двух	
восстановителей или двух окислителей .....	144
12.7. Электролиз .....	147
§ 13. Строение комплексных соединений .....	152
<b>Глава 4. Химия элементов .....</b>	<b>160</b>
§ 14. Биогенные элементы. Классификация элементов .....	160
14.1. Общие представления о биогенных элементах .....	160
14.2. Общая характеристика s-элементов .....	162
14.3. Общая характеристика элементов p-блока .....	163
14.4. Общая характеристика элементов d-блока .....	165

§ 15. Водород и кислород .....	168
15.1. Водород .....	169
15.2. Кислород. Характеристика элемента и простых веществ .....	172
15.3. Вода и пероксид водорода .....	175
§ 16. Галогены .....	179
16.1. Общая характеристика и физические свойства .....	179
16.2. Химические свойства простых веществ .....	180
16.3. Химические свойства галогеноводородов .....	183
16.4. Кислородсодержащие соединения галогенов .....	186
§ 17. Сера .....	189
17.1. Характеристика элемента .....	189
17.2. Простое вещество .....	190
17.3. Сероводород и сульфиды .....	191
17.4. Соединения серы со степенью окисления +4 .....	193
17.5. Соединения серы со степенью окисления +6 .....	196
§ 18. Азот и фосфор .....	202
18.1. Общая характеристика элементов .....	202
18.2. Физические и химические свойства азота .....	203
18.3. Соединения азота со степенью окисления -3 .....	205
18.4. Оксиды азота .....	208
18.5. Азотная кислота .....	212
18.6. Соли азотной кислоты — нитраты .....	214
18.7. Строение и свойства простых веществ, образованных фосфором ...	216
18.8. Соединения фосфора со степенью окисления -3 .....	218
18.9. Соединения фосфора со степенью окисления +3 .....	219
18.10. Соединения фосфора со степенью окисления +5 .....	220
§ 19. Углерод и кремний .....	226
19.1. Характеристика элементов .....	226
19.2. Строение и свойства простых веществ, образованных углеродом ...	227
19.3. Карбиды .....	230
19.4. Оксид углерода(II) .....	230
19.5. Оксид углерода(IV) .....	232
19.6. Угольная кислота и её соли — карбонаты .....	234
19.7. Физические и химические свойства кремния .....	236
19.8. Соединения кремния .....	237
§ 20. Металлы IA- и IIA-групп .....	241
20.1. Общая характеристика элементов .....	241
20.2. Физические и химические свойства простых веществ .....	242
20.3. Свойства соединений металлов IA- и IIA-групп .....	245
20.4. Применение и медико-биологическое значение* .....	247
§ 21. Алюминий .....	254
21.1. Характеристика элемента и простого вещества .....	254
21.2. Соединения алюминия .....	255



§ 22. Хром .....	259
22.1. Характеристика элемента и простого вещества .....	259
22.2. Соединения хрома .....	260
22.3. Медико-биологическое значение хрома* .....	263
§ 23. Марганец .....	265
23.1. Характеристика элемента и простого вещества .....	265
23.2. Соединения марганца .....	266
§ 24. Железо .....	269
24.1. Характеристика элемента и простого вещества .....	269
24.2. Соединения железа .....	271
24.3. Медико-биологическое значение железа* .....	275
§ 25. Медь и серебро .....	278
25.1. Медь. Характеристика элемента и простого вещества .....	278
25.2. Соединения меди .....	280
25.3. Медико-биологическое значение меди* .....	282
25.4. Серебро .....	282
§ 26. Цинк .....	286
26.1. Характеристика элемента и простого вещества .....	286
26.2. Соединения цинка .....	287
26.3. Медико-биологическое значение цинка* .....	288
<b>Практикум .....</b>	<b>292</b>
Практическая работа 1. Гидролиз солей .....	292
Практическая работа 2. Гидроксокомплексы металлов .....	292
Практическая работа 3. Получение водорода и кислорода .....	293
Практическая работа 4. Свойства галогенид-ионов. Свойства иода .....	294
Практическая работа 5. Свойства серы и её соединений .....	295
Практическая работа 6. Получение азота и аммиака.	
Свойства соединений азота и фосфора .....	297
Практическая работа 7. Свойства соединений углерода и кремния .....	299
Практическая работа 8. Изучение качественных реакций ионов металлов IА- и IIА-групп .....	301
Практическая работа 9. Свойства алюминия .....	302
Практическая работа 10. Свойства соединений хрома .....	303
Практическая работа 11. Получение и свойства соединений марганца ...	304
Практическая работа 12. Получение и свойства соединений железа .....	305
Практическая работа 13. Свойства меди и её соединений .....	306
Практическая работа 14. Свойства цинка и его соединений .....	307
Практическая работа 15. Решение экспериментальных задач .....	308
Ответы .....	309
Ответы к задачам .....	309
Ответы к заданиям в тестовой форме .....	310
Предметно-именной указатель .....	311
Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева .....	314
Растворимость оснований и солей в воде .....	316



Учебное издание

Пузаков Сергей Аркадьевич  
Машнина Наталья Викторовна  
Попков Владимир Андреевич

**Химия**  
**11 класс**

Учебное пособие для общеобразовательных организаций

*Углублённый уровень*

ЦЕНТР ЕСТЕСТВЕННО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

Редакция химии

Зав. редакцией *С. А. Сладков*

Редакторы *А. В. Купцова, Л. Н. Кузнецова*

Ответственный за выпуск *Л. Н. Кузнецова*

Художественный редактор *А. В. Щербаков*

Технический редактор *С. Н. Терехова*

Компьютерная вёрстка *В. И. Савельева*

Макет *О. Г. Ивановой*

Корректоры *Д. А. Белитов, Н. В. Игошева, А. А. Кочерыгина*

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93—953000. Изд. лиц. Серия ИД № 05824 от 12.09.01. Подписано в печать  
29.06.17. Формат 70×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Гарнитура SchoolBookCSanPin.  
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 18,22. Тираж 1000 экз. Заказ № .

Акционерное общество «Издательство «Просвещение».  
127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография»,  
филиал «УЛЬЯНОВСКИЙ ДОМ ПЕЧАТИ».  
432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14.