

А. В. МАНУЙЛОВ

В. И. РОДИОНОВ

# ОСНОВЫ

# ХИМИИ

ДЛЯ ДЕТЕЙ И ВЗРОСЛЫХ

ЛЕГЕНДАРНОЕ УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ!

БОЛЕЕ  
МИЛЛИОНА  
ЧИТАТЕЛЕЙ  
НА АВТОРСКОМ  
САЙТЕ

ХИМИЯ «С НУЛЯ»  
И ДО СЕРЬЁЗНЫХ ЭКЗАМЕНОВ

•  
КНИГА ВОСПОЛНИТ ПРОБЕЛЫ  
В ШКОЛЬНОМ ОБРАЗОВАНИИ

•  
АВТОРЫ С МНОГОЛЕТНИМ ОПЫТОМ  
ПРЕПОДАВАНИЯ

•  
ДОСТУПНОСТЬ ИЗЛОЖЕНИЯ,  
ДВА УРОВНЯ ПОДАЧИ МАТЕРИАЛА



# ОСНОВЫ

ХИМИЯ «С НУЛЯ»  
И ДО СЕРЬЕЗНЫХ ЭКЗАМЕНОВ

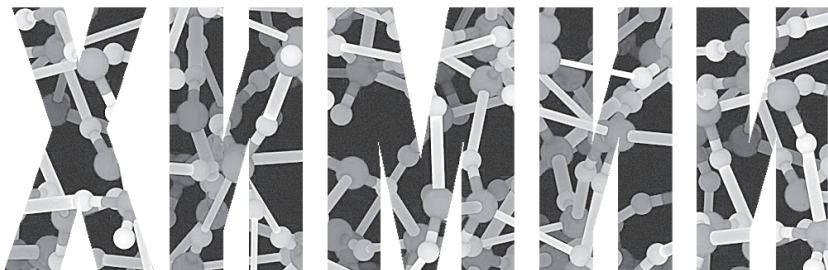
•  
КНИГА ВОСПОЛНИТ ПРОБЕЛЫ  
В ШКОЛЬНОМ ОБРАЗОВАНИИ

•  
АВТОРЫ С МНОГОЛЕТНИМ ОПЫТОМ  
ПРЕПОДАВАНИЯ

•  
ДОСТУПНОСТЬ ИЗЛОЖЕНИЯ,  
ДВА УРОВНЯ ПОДАЧИ МАТЕРИАЛА

А. В. МАНУЙЛОВ

В. И. РОДИОНОВ



ДЛЯ ДЕТЕЙ И ВЗРОСЛЫХ



Москва  
ЦЕНТРОЛИГРАФ

УДК 546  
ББК 24.1я72  
М24

12+

Охраняется законодательством РФ  
о защите интеллектуальных прав.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
воспрещается без письменного разрешения издателя.  
Любые попытки нарушения закона  
будут преследоваться в судебном порядке.

*Оформление художника  
Е.Ю. Шурлаповой*

*Художник  
Н.Н. Марцинкевич*

**Мануйлов А.В., Родионов В.И.**  
М24 Основы химии для детей и взрослых. — М.: ЗАО  
Издательство Центрполиграф, 2014. — 416 с.

ISBN 978-5-227-05367-1

Перед вами долгожданная книга Александра Викторовича Мануйлова и Владимира Ивановича Родионова. Она уже получила широкую известность в России и за рубежом в виде интернет-учебника под названием «Основы химии». Среди ее читателей, число которых уже превысило миллион, неожиданно оказались не только школьники. Первоначально задуманная как учебник, книга после всех дополнений и изменений стала отвечать еще и жанру научно-популярной, познавательной литературы. Основы современной химии изложены здесь в самой доступной форме, что позволяет не только изучать химию «с нуля», но и подготовиться к серьезным экзаменам. Студентам она поможет восполнить пробелы в школьном образовании. Книга адресована самому широкому кругу читателей: подрастающему поколению и взрослым, не утратившим интерес к устройству окружающего мира.

УДК 546  
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-227-05367-1

© Мануйлов А.В., Родионов В.И.,  
текст, 2014  
© Марцинкевич Н.Н., Мануйлов А.В.,  
иллюстрации, 2014  
© ЗАО «Издательство  
Центрполиграф», 2014

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Впервые эта книга была издана небольшим тиражом в 1998 году в качестве экспериментального школьного учебника и называлась «Химия, 8—11 классы, три уровня обучения». Более широкую известность ей принесла интернет-версия, появившаяся в 2001 году под названием «Основы химии» ([www.hemi.nsu.ru](http://www.hemi.nsu.ru)). С тех пор книга многократно дорабатывалась и улучшалась, добавились новые главы, а число уровней было сокращено до двух. Среди ее читателей, число которых уже превысило миллион, неожиданно оказались не только школьники, но и многие взрослые. Первоначально написанная только как учебник, книга, после всех дополнений и изменений, стала отвечать еще и жанру научно-популярной, познавательной литературы. Основы современной химии изложены здесь в доступной форме. Книга адресована широкому кругу читателей. Можно использовать ее и как дополнительный учебник химии с 8-го по 11-й класс.

Авторы признательны Специализированному учебно-научному центру Новосибирского государственного университета, при поддержке которого было осуществлено самое первое издание, ее бывшему директору, академику А.А. Никитину, ныне возглавляющему Институт педагогических исследований одаренности детей РАО, учителям и директорам школ, участвовавшим в апробации учебника, всем читателям, приславшим свои отзывы и замечания к интернет-версии книги.

## ВВЕДЕНИЕ

Многие считают, что школьная химия отличается некоторым занудством. Увы, иногда это действительно так, особенно на первых порах изучения предмета. Но если немножко потерпеть, постепенно становится интересно. Если продвинуться еще дальше, то в какой-то момент вы начнете воспринимать химию не как сухую науку, а как увлекательный рассказ об окружающем мире. Вы вдруг обнаружите, что она дает богатую и разнообразную пищу для ума.

К сожалению, ко многим удивительным вещам вокруг нас мы быстро привыкаем и уже не считаем их чем-то необычным. А зря! Мы отвыкаем задавать себе интересные вопросы. Например, зачем атомы вообще объединяются в молекулы? Особенно в такие сложные, как органические молекулы, из которых состоим мы сами и все другие живые существа? Зачем атомам это нужно? Почему бы им не существовать во Вселенной спокойно и размеренно, ни с чем и ни с кем не соединяясь? Ведь, будучи собранной в молекулы, из которых мы с вами состоим, материя мучается! Ей (материи) приходится рано вставать, чистить зубы, завтракать и отправляться в школу или на работу. Там приходится трудиться (учеба — это тоже работа), а не «занимать состояние с минимумом энергии», как должно быть по всем законам физики. Это, конечно, шутка, но попытайтесь-ка сами ответить на этот вопрос!

Есть и много другого удивительного вокруг нас. Например: почему вода в озере или море голубая? Ведь если на-

лить ее в стакан или пластиковую бутылку, то она будет бесцветной! И откуда на нашей планете столько воды? Или почему мы дышим кислородом? Неужели природа не смогла найти для нас какой-нибудь другой, менее сильный и опасный окислитель? Кислород активно взаимодействует почти со всеми элементами, но почему-то не реагирует с азотом, который разбавляет земную атмосферу до безопасного уровня. Почему? И как заставить эти газы реагировать, если очень нужно? Почему диоксид углерода  $\text{CO}_2$  газообразный, а его близкий родственник  $\text{SiO}_2$  (песок, кварц) — твердый? Что мешает оксиду кремния тоже быть газом в земных условиях и что бы тогда стало с нашей планетой? Почему вода жидкая и почему при замерзании она превращается в лед, плотность которого меньше, чем у жидкой воды? Что стало бы с нашими городами и поселками, если бы плотность льда оказалась больше?

Ответы на эти и многие другие вопросы вы найдете в этой книге. Но будет еще лучше, если вы сами научитесь задавать себе такие вопросы и самостоятельно искать ответы. Тогда вы обязательно возьмете в руки другие книги по химии, физике, биологии и узнаете еще очень и очень много интересного об окружающем нас мире.

Конечно, для этого придется потрудиться. Сначала потребуется освоить язык химии и ее основные законы, разобраться в довольно сложных (а иногда и противоречивых) теоретических моделях.

Весь материал в данном учебнике разбит на два уровня. Первый (более легкий) уровень напечатан обычным шрифтом и предназначен для начинающих. Важнейшие термины и новые понятия выделены курсивом. В приложении имеется словарь терминов, который поможет при подготовке к экзаменам.

Второй уровень (выделен более мелким шрифтом) содержит либо более сложный, либо просто интересный материал. Он часто выходит за рамки школьной программы. Всем читателям мы советуем начинать чтение с первого уровня. Можно смело пропускать текст и задачи, напечатанные мелким шрифтом, восприятие учебного материала от этого не пострадает. Когда почувствуете себя уверенно, вернитесь к материалу и задачам второго уровня.

Учебник снабжен задачами, которые надо обязательно пробовать решать. При подготовке к олимпиадам и экзаменам особенно полезно решать задачи с пометками ФМШ и НГУ.

ФМШ — это физико-математическая школа при Новосибирском государственном университете (теперь она называется СУНЦ НГУ). Именно такие задачи решают ученики одно- и двухгодичных потоков этой школы. Задачи с пометкой ФМШ придуманы авторами в период, когда они там преподавали, а также Э.Е. Зарко и Г.С. Троицкой — авторами сборника «Задания по неорганической химии».

НГУ — это Новосибирский национальный исследовательский государственный университет. Задачи с пометкой НГУ решали абитуриенты, поступавшие в прошлые годы на химическое и биологическое отделения факультета естественных наук (ФЕН НГУ), геолого-геофизический факультет и медицинский факультет. Сейчас похожие задачи школьники решают на химических олимпиадах I—III уровней. Призовые места этих олимпиад приравниваются к 100 баллам ЕГЭ либо дают право внеконкурсного поступления в российские университеты. Эти задачи (иногда с небольшими сокращениями) мы взяли из сборников экзаменационных заданий ФЕН НГУ разных лет (авторы Т.Д. Федотова, Г.И. Шамовская, К.Ю. Колтунов, А.П. Чупахин). Конечно, задачи конкурсных экзаменов и олимпиад могут оказаться сложнее, чем набор задач в этой книге. Мы просто выбрали именно те задачи, для решения которых в книге есть вся необходимая информация. Многие из них вполне по силам даже восьмиклассникам. А ученикам выпускных классов умение решать такие задачи придаст уверенность на любых экзаменах по химии, в том числе ЕГЭ.

Ну и, конечно, интересно проводить химические опыты. К счастью, в век Интернета это стало доступно не только тем, у кого есть своя химическая лаборатория. Воспользуйтесь ссылками на ресурсы, которые встретите в параграфах.

Читайте, смотрите и помните, что на карте современной химии еще остались белые пятна, которые ждут своих первооткрывателей. Об этом мы тоже попытались рассказать.



## *Глава 1*

# ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

### § 1.1. Вещество

Вам, конечно, знакомо понятие «физическое тело». Это любой предмет, имеющий объем, массу, плотность, температуру, твердость, вязкость, электропроводность и многие другие подобные свойства, называемые физическими.

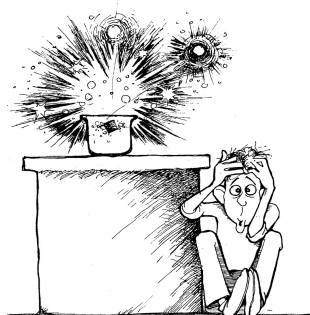
Допустим, этот предмет — кусочек свинца. В физическом эксперименте можно, например, бросать свинцовый предмет с разной высоты, чтобы определить ускорение свободного падения. В другом опыте можно измерить объем этого кусочка и определить плотность свинца. Можно нагреть свинец, чтобы расплавить его и определить температуру плавления. Можно измерить электропроводность свинца. А можно погрузить в воду и измерить выталкивающую силу. Во всех этих опытах будут проявляться разные физические свойства предмета. Но если в первом опыте не так уж и важно, из чего он сделан — из свинца, резины или железа, то во всех остальных опытах исследователь получит совершенно разные результаты для свинцового, резинового и железного физического тела.

Значит, во многих случаях важно, из какого вещества сделан тот или иной предмет.

*То, из чего состоят физические тела, то есть окружающие нас предметы, называется веществом.*

Не со всяким физическим телом можно проводить опыты по измерению выталкивающей силы в воде. Например, если вместо свинца взять мягкий серебристый металл натрия, то погруженный в воду кусочек всплывет и начнет бурно пузыриться, бегая по поверхности воды расплавленной каплей. Затем вокруг того, что осталось от натрия, появятся красные всполохи огня, и, наконец, если кусочек натрия был достаточно велик, раздастся оглушительный взрыв. Даже если взрыва не последует, после окончания опыта мы обнаружим, что натрий исчез! Он превратился в какое-то другое вещество!

Но если измерять температуру плавления или электропроводность предмета, сделанного из того же натрия, то



эти опыты, скорее всего, закончатся благополучно, хотя результаты будут отличаться от опытов с физическими телами из какого-нибудь другого вещества.

Посмотрите опыт, в котором натрий взаимодействует с водой. Если при этом и происходит взрыв, то взрывается не сам натрий, а газ водород, который выделяется во время химической реакции. Его смесь с кислородом не зря называют гремучим газом. Другой продукт реакции — щелочь NaOH. Ее присутствие в растворе можно обнаружить с помощью индикатора.

В опыте, который вы увидите, кусочек натрия достаточно мал и взрыв гремучего газа, к счастью, не происходит.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Химические свойства воды → 2. Взаимодействие натрия с водой.

## **§ 1.2. Предмет химии. Физические и химические превращения**

Ясно, что в случае с незадачливым исследователем, недуманно опустившим кусочек натрия в воду (он остался жив, но твердо решил изучить химию), мы имеем дело с каким-то новым явлением — не физическим, а химическим. Натрий в этом опыте перестал быть самим собой — металлом натрием, превратившись в другое вещество. Произошло типичное химическое превращение. В то же время в других опытах, с нагреванием натрия или измерением его электропроводности, вещество осталось тем же серебристым металлом натрием, хотя с ним происходили физические превращения: натрий плавился, проводил ток и т. д.

*К химическим явлениям относят такие явления, при которых одни вещества превращаются в другие. Химические явления называют иначе химическими реакциями. Физические явления не сопровождаются превращением одних веществ в другие.*

Наш исследователь, сам того не желая, проделал типичную химическую реакцию между натрием и водой. Натрий и вода при этом превратились в другие вещества. К счастью, лишь немногие химические превращения протекают так же бурно. При изучении химии в школе мы будем иметь дело со «спокойными» и давно изученными превращениями. А вот профессиональным химикам часто приходится быть настороже: даже тогда, когда впервые изучаемые химические превращения идут без взрывов, нужно помнить о том, что в эксперименте могут получаться новые, неизвестные ранее вещества, обладающие какими-нибудь необычными свойствами.

*Химия — это наука о веществах и законах, по которым происходят их превращения в другие вещества.*

Если бы мы захотели проследить, когда возникла химия, то обнаружили бы ее следы у самых истоков человеческой цивилизации — в те времена, когда зарождались ремесла и искусства. С тех пор история человечества неразрывно связана с получением нужных человеку веществ, будь то порох, лекарства, бумага, булатная сталь, краски, топливо и смазка для машин, цемент, стекло, фарфор и многое другое, что не существует в природе в готовом виде. Появление новых веществ приводило к постоянному накоплению химических знаний, что, в свою очередь, подталкивало дальнейшее развитие цивилизации.

Сейчас, когда население земного шара достигло 7 миллиардов, трудно представить, как можно было бы прокормить, защитить от болезней, одеть и согреть в холодное время такое огромное количество людей, не используя синтетических материалов, лекарств, искусственных удобрений, продуктов переработки нефти, угля, газа, древесины, различных руд.

Но это лишь одна — прикладная сторона химии. Еще более интересна ее роль в познании окружающего мира. Здесь до сих пор много неясного, даже загадочного. Не нужно думать, что современная наука уже знает все. Например, нашу планету можно сравнить с могучей химической «машиной». На поверхности Земли и в ее недрах постоянно происходят сложнейшие химические превращения. Как работает эта «машина»? Каким образом поддерживаются условия для ее бесперебойной работы? Как на протяжении миллиардов лет Земле удастся сохранить примерно постоянную (и наилучшую!) температуру для протекания сложных химических реакций? Почему содержание газа кислорода в атмосфере Земли сохраняется неизменным (причем с точностью до процента!) последние полмиллиарда лет?

Принято считать, что на Земле кислород производят зеленые растения, но ведь в разные эпохи существования планеты растительный мир Земли менялся разительно! Кстати, ученым удалось выяснить, что при повышении доли кислорода в атмосфере всего на 3 % лесные пожары опустошили бы сушу (в этом случае горит даже мокрая трава и лес под дождем!). Таких катастроф на Земле пока

не происходило. Но где он, этот таинственный регулятор состава атмосферы? Будет ли повышаться содержание в атмосфере углекислого газа, или тот же регулятор справится с ним? Не может ли человек своими неосторожными действиями сломать этот регулятор? Посмотрите эффективный опыт: в чистом кислороде может гореть даже железо!

Это лишь малая часть вопросов, на которые современная химия в содружестве с физикой и биологией упорно ищет ответы. О других мы расскажем позже, когда познакомимся с атомами, молекулами, простыми и сложными веществами и другими важнейшими понятиями химии.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды → Горение железа в кислороде.

б) ... → Первоначальные химические понятия → Физические и химические явления → опыты 10—14.

### **Задачи**

**1.1.** Среди окружающих вас предметов многие состоят из веществ, не существующих в природе в готовом виде и полученных на химических производствах. Назовите хотя бы пять из них.

**1.2.** Придумайте ситуацию: с помощью какого-нибудь предмета совершается действие, и при этом совершенно не важно, из какого вещества состоит этот предмет (учтите, придумать такую ситуацию довольно сложно).

**1.3.** В городе работают три электростанции: тепловая (на угле), ветряная и гидроэлектростанция. В каком случае для получения электричества используется энергия химического превращения?

**1.4.** Завод производит: а) железо из железной руды; б) железо из металлолома; в) железную проволоку из железных заготовок; г) щебень из гранита.

Какие химические и физические превращения здесь перечислены?

1.5. Среди определений различных предметов укажите те, которые дают его химическую характеристику:

- а) черная тяжелая железная гиря;
- б) красное пластмассовое ведро;
- в) длинный гнутый ржавый гвоздь;
- г) холодная разменная медная монета.

Найдите среди определений указание на протекание химической реакции.

1.6. Разделите явления на физические и химические:

- вода превращается в пар,
- вода превращается в лед,
- желудок переваривает пищу,
- брусочек дерева нагревается трением,
- брусочек дерева дымится от трения,
- кусочек стекла раскалывается в костре,
- дрова сгорают в костре.

### § 1.3. Атомы и молекулы. Чистые вещества и смеси. Простые и сложные вещества

Люди давно догадывались, что вещества состоят из отдельных мельчайших частиц. Их называют *атомами*. Во многих случаях атомы не существуют поодиночке, а объединяются в группы — *молекулы*. Атомы и молекулы чрезвычайно малы: в любом крошечном кусочке вещества, который мы в состоянии разглядеть (например, в пылинке), содержится больше атомов, чем звезд во всей нашей Галактике.

По сравнению с многообразием веществ число атомов весьма ограничено. Атомы могут различным образом соединяться друг с другом. Как из букв алфавита можно составить сотни тысяч слов, так из одних и тех же атомов образуются молекулы или кристаллы огромного количества различных веществ, из которых состоит окружающий мир.

*Молекула — это наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию. Молекулы построены из атомов.*

Вещество (например, сахар) можно размолоть на самой тонкой мельнице, и все равно каждая крупинка будет состоять из огромного количества одинаковых молекул сахара и сохранит все известные нам свойства этого вещества. Даже если раздробить вещество на отдельные молекулы, как это происходит при растворении сахара в воде, то вещество продолжает существовать и проявлять свои свойства (в этом легко убедиться, попробовав раствор на вкус). Значит, самостоятельно существующая молекула сахара — это еще вещество под названием «сахар» (пусть даже очень маленькое количество этого вещества). Но если продолжить дробление дальше, то придется разрушить молекулы. А разрушив молекулы или даже отняв у них по паре атомов (из трех десятков, составляющих молекулу сахара!), мы уже разрушаем само вещество. Конечно, атомы никуда не исчезают — они начинают входить в состав каких-то других молекул. Но сахар как вещество при этом перестает существовать — он превращается в какие-то другие вещества.

Вещества не вечны, потому что не вечны их молекулы. Зато атомы практически вечны. В каждом из нас найдутся атомы, помнящие времена динозавров. Или участвовавшие в походах Александра Македонского, или в плавании Колумба, или побывавшие при дворе Ивана Грозного.

Несмотря на то что молекулы очень малы, их устройство можно выяснить различными физическими и химическими методами. Чистое вещество состоит из молекул одного вида.

Если физическое тело содержит молекулы нескольких видов, то мы имеем дело со смесью веществ. Понятия «чистый» в химии и в быту неодинаковы. Например, когда мы говорим: «Какой чистый воздух!», мы имеем в виду сложную смесь нескольких газообразных веществ. Химик скажет о лесном воздухе: «Нужно серьезно поработать, чтобы выделить из этой смеси чистые вещества». Интересно, что в атмосфере любого из них по отдельности человек существовать бы не смог. В таблице 1.1 приведено соотношение этих газообразных веществ в свежем лесном воздухе.

В таблице 1.1 азот, кислород, аргон и т. д. — это отдельные вещества. Вещество азот состоит из молекул азота, всем известное вещество вода — из молекул воды, терпи-

Таблица 1.1

## Состав атмосферного воздуха в сосновом лесу

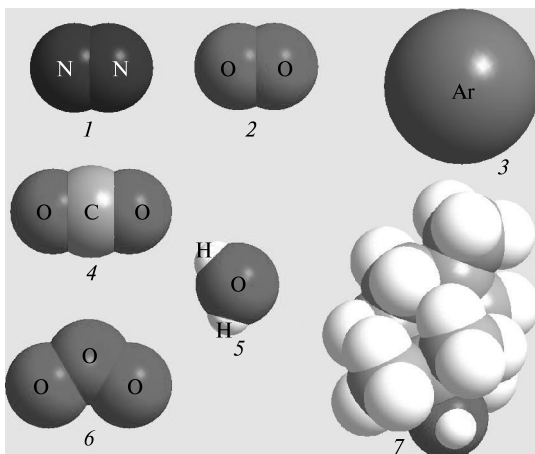
Вещество	% по объему	Вещество	% по объему
азот	77 %	вода (пар)	0—2 %
кислород	21 %	озон	$7 \cdot 10^{-6}$ %
аргон	0,93 %	терпинеол	следы
углекислый газ	0,03 %		

неол состоит из молекул терпинеола. Молекулы этих веществ могут быть очень разными — от простейших, состоящих из двух-трех атомов (азот, кислород, озон, углекислый газ) до молекул, состоящих из многих атомов (такие молекулы встречаются в живых организмах). Например, терпинеол, который образуется в хвойных деревьях и придает воздуху запах свежести.

Это означает, что веществ, как и видов молекул, может быть бесконечное множество. Никто не может назвать точное число веществ, известных людям сегодня. Можно лишь ориентировочно сказать, что таких веществ — более семи миллионов.

Атомы в молекулах разных веществ связаны друг с другом в строго определенном порядке, установление которого — одно из самых интересных занятий в работе химика. Устройство и состав молекул можно описывать разными способами, например так, как это сделано на рисунке 1.1, где атомы имеют вид шариков. Размеры шариков имеют физический смысл и примерно соответствуют относительным размерам атомов. Те же самые вещества могут быть изображены иначе — с помощью химических символов. Издавна за каждым видом атомов в химии закреплен символ из латинских букв. В таблице 1.2 приведены символические записи веществ, изображенных на рисунке 1.1. Цифра ниже символа показывает, сколько атомов данного вида содержится в молекуле. Эта цифра называется индексом. По традиции индекс 1 никогда не пишут. Например, вместо  $C_1O_2$  пишут просто:  $CO_2$ . Такие символические записи называются химическими формулами.





*Рис. 1.1.* Модели молекул и названия веществ, входящих в состав лесного воздуха:

1 — азот; 2 — кислород; 3 — аргон; 4 — углекислый газ; 5 — вода; 6 — озон (образуется из кислорода при грозовых разрядах); 7 — терпинеол (выделяется хвойными деревьями)

Существует условное деление веществ на простые и сложные. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного вида. Примеры: азот, кислород, аргон, озон. Молекулы сложных веществ составлены из атомов двух и более видов: углекислый газ, вода, терпинеол.

Таблица 1.2

**Химические формулы веществ из рис. 1.1**

Вещество	Формула	Вещество	Формула
азот	$N_2$	вода	$H_2O$
кислород	$O_2$	озон	$O_3$
аргон	Ar	терпинеол	$C_{10}H_{18}O$
углекислый газ	$CO_2$		

Часто физическое тело состоит из молекул нескольких разных веществ. Такое физическое тело называется смесью. Например, воздух — смесь нескольких простых и сложных веществ. Не нужно путать сложное вещество со смесью. Сложное вещество, если оно состоит из молекул только одного вида, смесью не является.

***Простое вещество состоит из атомов только одного вида или из молекул, построенных из атомов одного вида.***

***Сложное вещество состоит из молекул, построенных из атомов разных видов.***

***Смесью называется вещество, состоящее из молекул (или атомов) двух или нескольких веществ. Вещества, составляющие смесь, могут быть простыми и сложными.***

На Земле пока никто не смог написать такой книги, в которой были бы описаны абсолютно все известные человечеству вещества — от «а» до «я». Впрочем, в этом нет особой необходимости. Чтобы знать химию, не нужно заучивать названия или сведения об огромном количестве веществ — достаточно знать законы, по которым они образуются и взаимодействуют с другими веществами.

Посмотрите простой и красивый опыт, с помощью которого можно приблизительно определить состав воздуха. Его можно проделать даже в домашних условиях.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды → 8. Состав воздуха.

### **Задачи**

**1.7.** Представьте, что у вас в руках волшебная палочка и вы превращаете: а) камень в песок; б) кислород в озон; в) лед в пар. В каком случае вы проводите химические превращения?

**1.8.** Найдите простые вещества среди перечисленных: воздух, вода, озон, мед, морская вода, кислород, азот.

**1.9.** Из перечисленных веществ два являются смесями. Найдите их: а) кислород, б) озон, в) вода в реке, г) вода в облаке, д) поваренная соль, е) воздух, ж) сахар.

## **§ 1.4. Смеси. Разделение смесей**

Абсолютно чистое вещество, не содержащее примесей других молекул, получить чрезвычайно трудно. Поэтому на практике чистым называют вещество, состоящее из молекул одного вида, в котором других молекул настолько мало, что они не влияют на его свойства.

Например, воду из родника мы считаем вполне чистой и пригодной для питья, потому что мельчайшие примеси в ней для нас просто неощутимы. Но для некоторых научных и технических целей такая вода совершенно непригодна. Например, в замкнутых контурах атомных электростанций нужна еще более чистая вода, иначе трубы, по которым она циркулирует, быстро выйдут из строя. Но иногда бывает нужна еще более чистая вода! Для получения и хранения такой сверхчистой воды даже стеклянная посуда уже не подходит, потому что из стекла в воду попадают другие молекулы. Годится только кварцевая посуда, а над поверхностью воды не должно быть воздуха, потому что многие газообразные вещества (углекислый газ, азот, кислород) растворимы в воде и «загрязняют» ее.

Реальные вещества всегда содержат какие-то примеси. Даже лекарственные вещества (например, аспирин, см. рис. 1.2), к чистоте которых предъявляются особые требования, всегда содержат незначительные примеси других веществ. Но этих примесей так мало, что наш организм их просто не замечает. В то же время лекарство с истекшим сроком годности может стать неактивным или даже оказать побочное действие, поскольку количество примесей в нем накопилось выше определенного предела.

Не нужно думать, что чистые вещества абсолютно во всех случаях лучше смесей. Например, нельзя дышать чистым кислородом. Если бы из атмосферы вдруг по каким-то причинам исчез азот, «разбавляющий» кислород до безопасного уровня, все живые организмы на суше погибли бы в течение

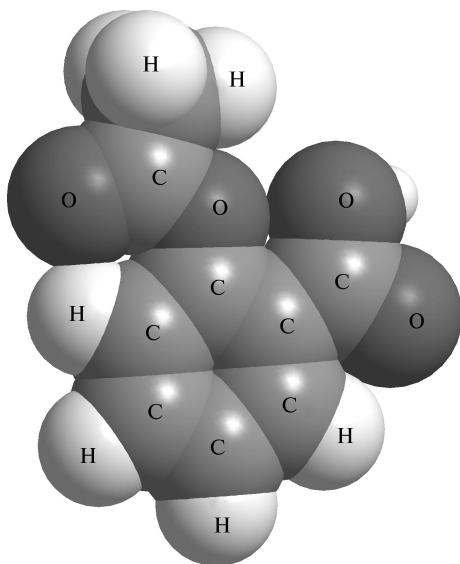


Рис. 1.2. Модель молекулы аспирина (ацетилсалициловой кислоты)

нескольких часов, а растительность на всех континентах была бы полностью уничтожена чудовищным пожаром.

Многие лекарства являются смесями. Провизоры в аптеках готовят из чистых лекарственных веществ *микстуры*, что в переводе с латинского означает именно *смеси*.

Особым случаем смесей являются *растворы*. Если смесь глины с песком можно на глаз отличить от песка и глины, то, растворив поваренную соль в воде, мы получим прозрачную жидкость, по внешнему виду неотличимую от воды. Однако в этой смеси частицы, составлявшие ранее кристаллы соли, равномерно распределены в толще молекул растворителя (воды). Если позволить воде испариться, то соль выпадет на дно сосуда в виде тех же кристаллов. Химическое превращение в итоге не произошло — соль и вода остались самими собой.

Если даже лекарства не бывают абсолютно чистыми, то что же тогда можно называть (в широком смысле) чистым веществом, а что — смесью? К счастью, есть такие физические свойства вещества,

которые перестают изменяться после того, как количество примесей уменьшается до определенного уровня. Для очень многих целей вещество с такими неизменными свойствами можно считать чистым. Эти физические свойства — точка плавления и точка кипения. Если плавление образца какого-нибудь вещества не растягивается на несколько градусов, а происходит в пределах одного градуса, такое вещество химик обычно называет чистым. Если вещество кипит при одной температуре, которая не изменяется по мере испарения образца, скорее всего, это тоже чистое вещество. Конечно, из этих правил бывают исключения, поэтому окончательный вывод о чистоте вещества можно сделать только на основании анализа. Что такое химический анализ, мы обсудим позже.

Как же выделяют чистые вещества из смесей? Для этого существует несколько способов. Опишем некоторые из них.

Чтобы задача выглядела полезной с практической точки зрения, рассмотрим очистку воды. Допустим, в нашем распоряжении есть около полулитра загрязненной воды. В любом населенном пункте найти такую воду не проблема (можно взять воду из лужи или пруда). Приступим к ее очистке сначала простыми, а потом все более сложными методами.

**Отстаивание.** Нальем грязную воду в химический стакан и дадим спокойно постоять. Через некоторое время наи-



более крупные частицы примесей осядут на дно. Жидкость в верхней части стакана станет светлее. Если на поверхности имеется тонкая радужная пленка — значит, вода загрязнена не только частичками почвы, ила, но и нефтепродуктами.

**Фильтрация.** Осторожно сольем жидкость с осадка в воронку, в которую вставлен фильтр из пористой бумаги.



Воронка находится в другом сосуде, в котором скапливается уже гораздо более чистая вода. На фильтре остаются мелкие частицы примесей. Полученная вода еще не пригодна для питья, так как в ней содержатся бактерии, а также растворенные органические вещества и соли. Но полученная нами вода уже вполне пригодна для того, чтобы помыть доску или полить цветок.

**Перегонка, или дистилляция.** Соберем стеклянный прибор, показанный на рисунке 1.3, перельем загрязненную воду в перегонную колбу, поместим туда же кипелки (мелкие кусочки фарфора или кирпича, которые нужны для спокойного кипения жидкости), включим стеклянный

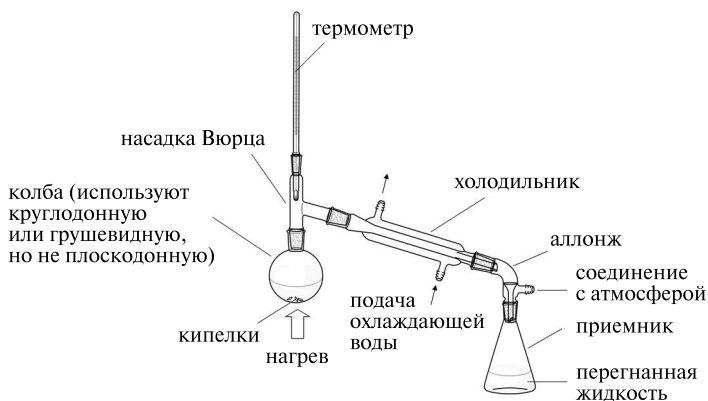


Рис. 1.3. Очистка воды перегонкой (дистилляцией)

холодильник (охлаждается водопроводной водой) и нагреем жидкость в колбе до кипения.

Вода превращается в пар, который через стеклянную насадку попадает в холодильник и конденсируется. Термометр в верхней части колбы должен показывать  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  — температуру кипения воды. Первые 1—2 мл дистиллята следует отбросить, потому что в воде могут находиться примеси легких нефтепродуктов (бензина). Когда перегонка подходит к концу, следует быть внимательным и оставить немного жидкости в колбе, чтобы не перегонялись другие, более высококипящие примеси (следы тяжелых нефтепродуктов). Остаток в колбе содержит все ранее растворенные в воде соли, остатки механических загрязнений и выглядит не очень привлекательно. Зато воду, собранную на выходе из прибора, можно безбоязненно пить.

С помощью перегонки можно очищать не только воду, но и другие жидкости. Если это летучие, пахучие, боящиеся влаги или токсичные жидкости (а таких немало среди органических веществ), то обязательно используют закрытый приемник (как на рис. 1.3), а аллонж соединяют с атмосферой через специальную защитную трубку с пористым наполнителем. Установку собирают не на лабораторном столе, а в вытяжном шкафу. По показаниям термометра во время перегонки можно судить о том, какая именно жидкость перегоняется в данный момент.

Таким образом, не только неоднородные смеси (вода с частицами почвы), но и однородные смеси (растворы) могут быть разделены с помощью перегонки. Отстаиванием и фильтрованием однородные смеси (растворы) разделить невозможно.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Первоначальные химические понятия → Разделение смесей → 2. Очистка поваренной соли.

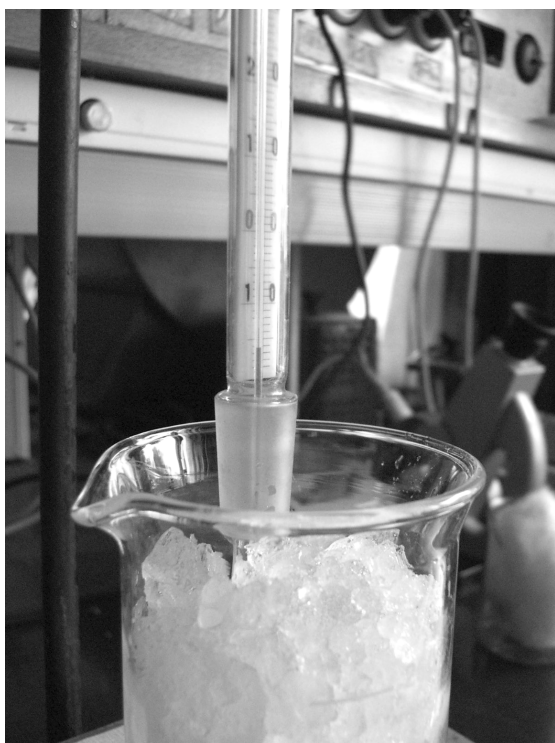
б) ... → Первоначальные химические понятия → Разделение смесей → 4. Разделение смеси крахмала и воды фильтрованием.

## **§ 1.5. Сведения об экологии.**

### **Связь химии с другими науками**

В свойствах смесей есть еще одна интересная закономерность: температура плавления смеси нескольких веществ всегда ниже, чем температура плавления каждого из чистых веществ по отдельности. Например, температура плавления чистой воды (в виде льда или снега)  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Если внести в лед примесь другого чистого вещества — поваренной соли, то лед начинает плавиться при более низких — минусовых температурах (рис. 1.4). Температура плавления такой смеси в процессе ее приготовления зависит от соотношения льда и соли, скорости перемешивания и даже степени измельчения льда. Химик, умело смешав ровно 100 г измельченного льда и ровно 33 г поваренной соли, может получить температуру  $-21,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Разумеется, здесь дело не столько в механическом смешивании двух веществ, сколько в их взаимном растворении. Много энергии растворителя тратится на разрушение кристаллов соли и льда, что ведет к резкому понижению температуры смеси.





*Рис. 1.4.* В этом опыте термометр, погруженный в смесь льда с солью, показывает  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В принципе такой способ позволяет достичь температуры ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ранее повсеместно этим явлением пользовались для очистки улиц зимой от льда: посыпали тротуары и дороги солью, после чего даже на морозе лед таял, а загрязненная солью вода стекала в ливневую канализацию. Соленая вода на улицах портила обувь прохожих, заставляла быстрее ржаветь металл автомобилей, вредила зеленым насаждениям, попадала в реки и загрязняла их. В данном случае риск нанести ущерб природе и людям выше, чем выгода от экономии труда по уборке снега. Поэтому необходимо отказаться от такого использования законов природы для нужд человека. Соотношение риска и выгоды в разных

сферах человеческой деятельности, в том числе и в химии, изучает специальная наука — экология.

Химия, физика, биология только на первый взгляд могут показаться далекими друг от друга науками. Хотя лаборатории физика, химика и биолога очень непохожи, все эти исследователи имеют дело с природными (естественными) объектами. Это отличает естественные науки от математики, истории, экономики и многих других наук, изучающих то, что создано не природой, а прежде всего самим человеком.

Близко к естественным наукам примыкает экология. Не следует думать, будто экология — это «хорошая» химия, в отличие от классической «плохой» химии, которая загрязняет окружающую среду. Нет «плохой» химии или «плохой» ядерной физики — есть научный и технический прогресс или его недостаток в какой-нибудь области деятельности. Задача эколога — использовать новые достижения естественных наук для того, чтобы при максимальной *выгоде* свести к минимуму *риск* нарушения среды обитания живых существ. Баланс «*риск—выгода*» является предметом изучения экологов.

Между естественными науками нет строгих границ. Например, мы уже познакомились с атомами нескольких видов. Открытие и изучение свойств новых видов атомов когда-то было принято считать задачей химиков. Однако получилось так, что из известных на сегодняшний день видов атомов часть открыта химиками, а часть — физиками. Это лишь один из многих примеров «открытых границ» между физикой и химией.

Жизнь является сложной цепью химических превращений. Все живые организмы поглощают из окружающей среды одни вещества и выделяют другие. Значит, серьезному биологу, врачу, ботанику, агроному, зоологу не обойтись без знания химии.

Позже мы убедимся в том, что нет совершенно точной границы между превращениями физическими и химическими. Природа едина, поэтому мы всегда должны помнить о том, что невозможно разобраться в устройстве окружающего нас мира, углубившись только в одну из областей человеческого знания.

## Задачи к главе 1

**1.10.** Придумайте опыт, в котором можно было бы выяснить, не пробуя на язык, что в колбе находится раствор поваренной соли, а не чистая вода.

**1.11.** Одно из следующих выражений не имеет смысла. Найдите его: а) «молекула аспирина», б) «молекула воздуха», в) «молекула терпинеола», г) «молекула азота».

**1.12.** Среди перечисленных явлений только одно — химическое. Найдите его: а) сахар расплавили на огне, б) сахар растворили в воде, в) соль растворили в воде, г) сахар обуглили на огне, д) смешали соль и сахар.

**1.13.** Среди перечисленных простых, сложных веществ и смесей только одно можно назвать сложным веществом. Найдите его: а) раствор углекислого газа в воде, б) углекислый газ, в) кислород, г) раствор кислорода в воде, д) озон.

**1.14.** Азот растворили в воде под давлением. Назовите полученное физическое тело.

**1.15.** В параграфе 1.4 была изображена молекула лекарственного вещества аспирина  $C_9H_8O_4$ . Ответьте на следующие вопросы:

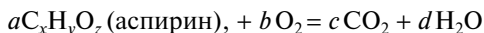
а) Каким веществом является аспирин, простым или сложным?

б)\* Аспирин, как и многие другие вещества, состоящие в основном из атомов углерода (обозначение атома углерода — символ «С»), сгорает в кислороде без остатка с образованием углекислого газа  $CO_2$  и воды  $H_2O$ . Если мысленно разобрать молекулу аспирина на атомы и добавить к ним некоторое количество атомов кислорода, то сколько молекул  $H_2O$  и  $CO_2$  получится из одной молекулы аспирина?

в)\* Сколько молекул кислорода  $O_2$  потребуется для превращения одной молекулы аспирина в углекислый газ  $CO_2$  и воду  $H_2O$ ?

г) Аспирин и кислород превращаются в углекислый газ и воду. Среди участников этого химического превращения найдите простое вещество, сложные вещества.

д)\* Используя химические формулы, запишите химическое превращение аспирина и кислорода в углекислый газ  $CO_2$  и воду  $H_2O$ . Запись химической реакции должна выглядеть так:



где  $a, b, c, d, x, y, z$  — целые числа. Количество одинаковых атомов в левой и правой частях уравнения должно совпадать.

е)\* Пока еще никому не удалось придумать, как из воды  $H_2O$  и углекислого газа  $CO_2$  сразу получить аспирин и кислород. Напишите эту очень нужную (но пока не изобретенную) реакцию с помощью химических формул.

**1.16.** Нашего неудачливого исследователя из параграфа 1.1, который пытался погрузить натрий в воду, зовут Юх (от слов «юный химик»). Если бы в замечательной сказке Николая Носова «Приключения Незнайки и его друзей» был коротышка, который любил всё смешивать и смотреть, что получится, то его, вероятно, звали бы именно так. Правда, химию он знал пока не очень хорошо, но зато очень любил химические опыты. Однажды Юх нашел кусок какого-то металла и расплавил его на электрической печке. Сняв с печи щипцами тигель (это чашечка из тугоплавкого материала), в котором булькал расплавленный металл, Юх поставил его на деревянный стол и вышел за своим рабочим журналом, в который всегда старался аккуратно



записывать результаты опытов. Когда через минуту он вернулся, то обнаружил, что стол горит, а на стенах комнаты оседает черная копоть. Не растерявшись, Юх вылил на стол ведро воды. Раздалось шипение, комната наполнилась паром, тигель треснул на несколько осколков, а бесформенный кусок металла упал на пол. Убирая комнату, Юх задумался над тем, какие явления

он наблюдал и пришел к выводу, что происходили только физические явления. На самом деле он ошибся. Найдите в тексте задачи вещество (или вещества), которое (или которые) образовались в результате химического превращения.

## *Глава 2*

# СТРОЕНИЕ АТОМА

### § 2.1. Атомы

Атомы не сразу вошли в научный обиход, хотя само слово «атом» появилось еще в сочинениях древнегреческих философов. В переводе с греческого оно означает «неделимый». Философы объясняли окружающий мир доступными средствами, среди которых не было современных приборов, но были наблюдательность и логика.

Чисто логическим путем можно прийти к выводу, что дробление вещества не может происходить бесконечно. В конце концов должна остаться некая мельчайшая и *неделимая* крупинка вещества, или *атом* вещества. Если бы таких неделимых крупинок не оставалось, то любую вещь можно было бы уничтожить до конца. А раз так, то новые вещи (и даже животные, растения) создавались бы из ничего. По мнению древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, это противоречило бы здравому смыслу.

О том, каким образом атомы соединяются в более крупные физические тела, люди того времени не имели представления. Было много и других неясностей, поэтому учение об атомах практически не развивалось долгие два тысячелетия. Но постепенно накапливалось все больше и больше фактов, что в итоге привело к тем представлениям, с которыми вы уже коротко познакомились в первой главе.

Строение веществ начали описывать с помощью молекул, составленных из атомов одного или нескольких видов.

В предыдущей главе были показаны модели молекул некоторых простых и сложных веществ. Эти очень разные по своим свойствам вещества состоят из молекул, «построенных» из атомов только пяти видов. Но атомы взяты в разных количествах и соединены по-разному. Чем отличаются атомы разных видов друг от друга? Почему атомы в этих молекулах соединились именно так, а не иначе? Почему атомы азота и кислорода соединились по два, но атом аргона остается в одиночестве? Можно ли в молекуле углекислого газа соединить тот же набор атомов по-иному? Как атомы «прикрепляются» друг к другу?

Ответы на эти и многие другие вопросы, которые встретятся нам дальше, невозможно получить, не разобравшись в устройстве атома.

Дело в том, что знание внутреннего устройства атома позволяет объяснять и даже предсказывать многочисленные свойства окружающих нас веществ. Конечно, выяснить строение такого необычного, невидимого глазу объекта было чрезвычайно трудно. Однако изобретательный человеческий ум справился даже с такой сверхтрудной задачей. О том, как это удалось осуществить, кратко рассказывается в следующем параграфе (а более подробно — в параграфе 2.7).

Те из вас, кому не терпится узнать, *что* же именно удалось выяснить в строении атома, могут перейти к параграфу 2.3. Но если вам интересно разобраться в том, *как* это происходило, мы советуем сначала прочитать параграф 2.2.

## § 2.2\*. Электроны и протоны. Модели атома

Атомы состоят из еще более мелких частиц, которые были открыты в разное время разными исследователями. Самой первой из таких частиц оказался *электрон*, несущий единичный электрический заряд.

Электрон получил свое нынешнее название только в самом конце XIX века, а до этого физики только предполагали, что существует некий «атом электричества», с помощью которого по проводам передается электрический ток.

В 1853 году французский исследователь А. Массон решил попробовать пропускать электрические разряды (искры) через стеклянную трубку, из которой откачан воздух. Впоследствии с помощью этого несложного устройства англичанин Вильям Крукс провел множество опытов, и с тех пор такие трубки называются круковскими (их прямые «потомки» — все реже встречающиеся теперь электронно-лучевые телевизоры и мониторы).

Что же удалось выяснить с помощью круковских трубок? Они служили источником необычных лучей, которые распространялись *отрицательно* заряженным электродом — *катодом*. Эти лучи получили название катодных. Описывая катодные лучи, Крукс отмечал такие их свойства:

- они вызывают свечение некоторых веществ, нанесенных на внутреннюю поверхность трубки;
- они обладают кинетической энергией и способны передавать механическое движение вертушке с лопастями (рис. 2.1);
- они отклоняются магнитным полем;
- они отрицательно заряжены, потому что движутся по направлению к положительному полюсу трубки.

В 1897 году английский физик Дж. Дж. Томсон сконструировал похожую трубку, с помощью которой можно было измерять отклонение катодных лучей в электрическом поле (рис. 2.2).

Напряжение, подаваемое на пластины 4 и 5, между которыми проходили катодные лучи, можно было уменьшать или увеличивать. Чем выше было напряжение на пластинах 4 и 5, тем сильнее

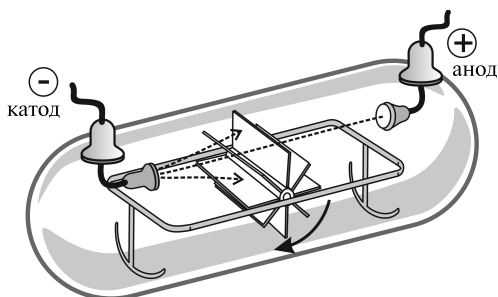
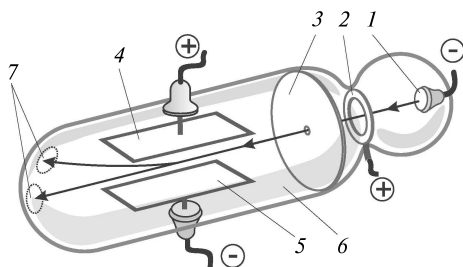


Рис. 2.1. Вращение вертушки с лопастями под действием катодных лучей в трубке Крукса. Этот опыт позволял предположить, что катодные лучи больше похожи не на обычный свет, а на поток микроскопических частиц, имеющих массу



*Рис. 2.2.* Прибор Томсона для измерения отклонения катодных лучей под действием электрического поля:  
 1 — отрицательно заряженный электрод (катод); 2 — положительно заряженный электрод; 3 — отверстие; 4 и 5 — пластины электродов для отклонения катодных лучей; 6 — часть трубки, покрытая изнутри слоем вещества, светящимся под действием катодных лучей; 7 — светящееся пятно

отклонялся от прямолинейной траектории поток катодных лучей.

Впоследствии этот эксперимент помог установить массу и заряд частиц, из которых состоят катодные лучи: ведь чем меньше масса и чем больше заряд частицы, тем легче отклонить ее от прямолинейной траектории с помощью электрического поля. Правда, для этого потребовались дополнительные эксперименты, но в 1909 году цель была достигнута. Электрический заряд таинственных «катодных» частиц, выраженный в кулонах, оказался величиной чрезвычайно малой, поэтому для удобства физики и химики чаще пользуются другой шкалой, в которой величина этого «элементарного» заряда принята за единицу.

Описанные Томсоном отрицательно заряженные частицы, несущие наименьший электрический заряд, получили название *электронов*.

Позже в аналогичном приборе удалось наблюдать поток *положительно* заряженных частиц, которые стали называть *протонами*. Масса протона оказалась почти в 2000 раз больше массы электрона, а его заряд, как выяснилось, равен заряду электрона, но со знаком «плюс».

Таким образом, в распоряжении физиков появились первые «строительные детали», с помощью которых уже можно было попытаться построить те или иные модели атома.

Томсон предположил, что атомы состоят из положительно заряженной сферы, в которую вкраплены электроны (рис. 2.3, *a*). Эта модель атома получила среди ученых прозвище «сливовый пудинг»,



хотя не менее похожа и на булочку с изюмом (где «изюминки» — это электроны) или на «арбуз» с «семечками»-электронами.

В 1910 году английский физик Эрнст Резерфорд со своими учениками Гейгером и Марсденом провели эксперимент, который дал поразительные результаты, необъяснимые с точки зрения модели Томсона. В то время уже была открыта радиоактивность, о которой в наше время знают даже школьники начальных классов. Радиоактивные вещества способны испускать не только лучи высокой энергии, но и частицы высокой энергии, которые способны проникать сквозь многие предметы. Такие частицы называются альфа-частицами.

В опыте Резерфорда поток альфа-частиц направлялся на тонкую золотую фольгу, а затем становился видимым на специальном экране со светящимся покрытием (рис. 2.4).

Обнаружилось, что не все альфа-частицы проходят фольгу насквозь по прямой траектории. Некоторая их часть заметно отклонялась в сторону и даже отражалась от тонкого листа золотой фольги, как снаряд от брони! Это могло означать только одно: атомы золота не сплошные, а состоят из «разреженных» пустот (сквозь которые альфа-частицы проходят беспрепятственно) и очень плотных областей, от которых альфа-частицы отскакивают, как мячик.

Резерфорд предположил, что атом золота состоит из плотного, положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и окружающих это ядро электронов (рис. 2.3, б). Электроны вращаются вокруг ядра, образуя разреженный «электронный рой». Альфа-частицы относительно легко проходят сквозь разреженную область, занимаемую электронами, и отражаются (или отклоняются в сторону) при столкновении с плотным ядром атома. По соотношению отклоненных и неот-

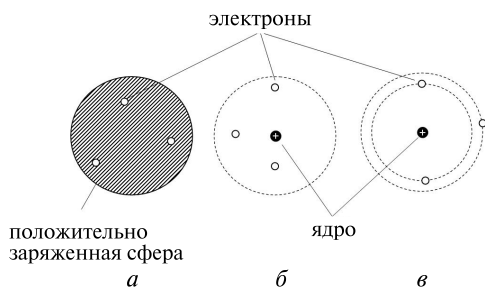
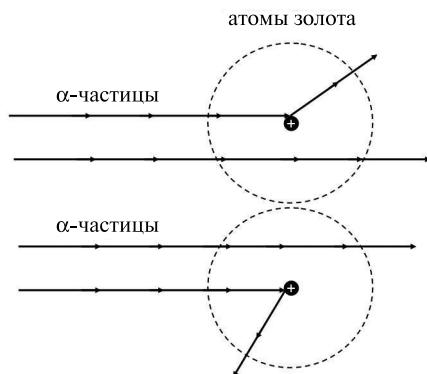
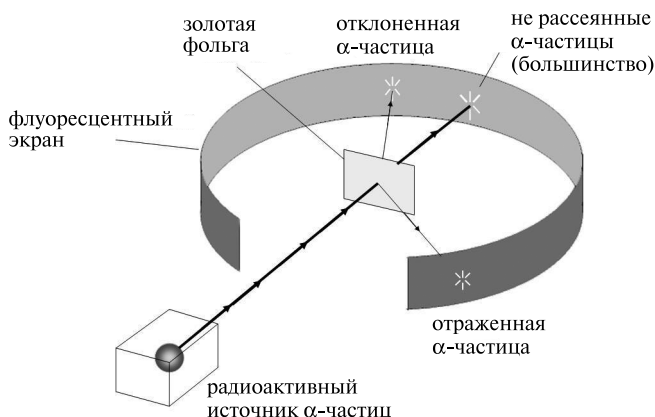


Рис. 2.3. Модели атома:

а — Томсона («сливовый пудинг»); б — Резерфорда;  
в — планетарная модель Бора



*Рис. 2.4.* Опыт Э. Резерфорда. Поток альфа-частиц проникает сквозь тонкую золотую фольгу толщиной приблизительно 10 000 атомов. Пройдя сквозь золото, альфа-частицы вызывают вспышку при ударе об экран. По вспышкам на экране можно видеть отклонения части альфа-частиц от прямолинейной траектории

клоненных альфа-частиц удалось рассчитать, что размеры ядра атома золота примерно в 100 000 раз меньше внешних границ атома, которыми он соприкасается с другими атомами!

Модель Резерфорда объясняла результаты эксперимента с альфа-частицами, но задавала физикам и химикам еще больше

вопросов, чем было раньше. Почему при движении заряженного электрона около заряженного ядра не выделяется энергия? Как атомы «прикрепляются» друг к другу? Почему электроны не падают на ядро? Каким образом физические тела, состоящие из атомов, при нагревании испускают свет?

Эти вопросы частично прояснились только после того, как датский физик Н. Бор предложил модель атома, похожую на модель Резерфорда, но с тем отличием, что электроны располагались вокруг ядра на строго определенных, постоянных орбитах (рис. 2.3, в). Эта модель напоминает устройство Солнечной системы, где электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вокруг Солнца.

Когда вещество нагревают, электроны поглощают энергию и переходят на более удаленные от ядра постоянные орбиты, а затем возвращаются на прежнее место, выделяя энергию строго отмеренными «порциями» (в виде света). Такая «порция» энергии (ее называют квантом света) в точности равна разнице между энергиями электрона на более высокой и менее высокой орбитах.

Изучая испускаемый нагретыми телами свет, можно выяснить, сколько постоянных электронных орбит существует в атоме, и даже установить довольно сложное внутреннее устройство этих орбит (о том, как это было сделано, более подробно рассказывается в параграфе 2.7).

Результаты огромного числа экспериментов и усилия физиков-теоретиков позволили получить довольно подробную информацию об атомах. О том, какая картина внутреннего устройства атома открылась исследователям, рассказывается в следующих параграфах этой главы.

## § 2.3. Строение атомного ядра. Субатомные частицы.

### Элементы. Изотопы

Атом состоит из ядра и окружающего его электронного «облака». Находящиеся в электронном облаке *электроны* несут *отрицательный* электрический заряд. *Протоны*, входящие в состав ядра, несут *положительный* заряд.

В любом атоме число протонов в ядре в точности равно числу электронов в электронном облаке, поэтому атом в целом — нейтральная частица, не несущая заряда.

Атом может потерять один или несколько электронов или наоборот — захватить чужие электроны. В этом случае

атом приобретает положительный или отрицательный заряд и называется *ионом*.

Практически вся масса атома сосредоточена в его ядре, так как масса электрона составляет всего лишь  $\frac{1}{1836}$  часть

массы протона. Плотность вещества в ядре фантастически велика — порядка  $10^{13}$ — $10^{14}$  г/см<sup>3</sup>. Спичечный коробок, наполненный веществом такой плотности, весил бы 2,5 миллиарда тонн!

Внешние размеры атома — это размеры гораздо менее плотного электронного облака, которое примерно в 100 000 раз больше диаметра ядра.

Кроме протонов, в состав ядра большинства атомов входят *нейтроны*, не несущие никакого заряда. Масса нейтрона практически не отличается от массы протона. Вместе протоны и нейтроны называются *нуклонами* (от латинского *nucleus* — ядро).

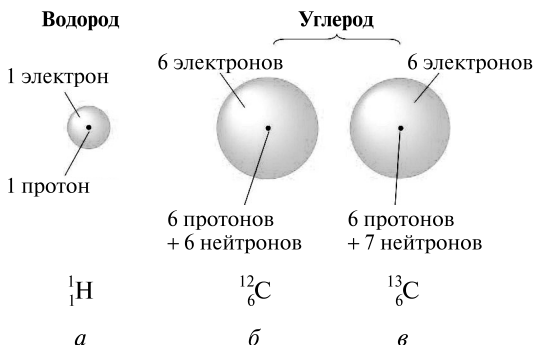
Электроны, протоны и нейтроны являются главными «строительными деталями» атомов и называются *субатомными частицами*. Их заряды и массы в кг и в специальных «атомных» единицах массы (а.е.м.) показаны в таблице 2.1.

Из таблицы 2.1 видно, что массы субатомных частиц чрезвычайно малы. Показатель степени (например,  $10^{-27}$ ) показывает, сколько нулей после запятой нужно записать, чтобы получилась десятичная дробь, выражающая массу субатомной частицы в килограммах. Это ничтожнейшая часть килограмма, поэтому массу субатомных частиц удоб-

Таблица 2.1

**Субатомные частицы**

Частица	Заряд	Масса	
		кг	а. е. м.
Протон	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,007 28
Нейтрон	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,008 67
Электрон	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,000 549



*Рис. 2.5.* Схематическое изображение строения некоторых атомов:

а — строение атома водорода; б — строение атома углерода; в — строение атома изотопного углерода

нее выражать в *атомных единицах массы* (сокращенно — а. е. м.). За атомную единицу массы принята ровно  $\frac{1}{12}$  часть массы атома углерода, в ядре которого содержится 6 протонов и 6 нейтронов. Схематическое изображение такого «эталонного» атома углерода приведено на рис. 2.5, б. Атомную единицу массы можно выразить и в граммах:  $1 \text{ а. е. м.} = 1,660\,540 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ .

Масса атома, выраженная в килограммах или граммах, называется *абсолютной атомной массой*. Чаще пользуются *относительной атомной массой*, которая выражается в атомных единицах массы (а. е. м.). Относительная атомная масса представляет собой отношение массы какого-нибудь атома к массе  $\frac{1}{12}$  части атома углерода. Иногда говорят более коротко: *атомный вес*. Последний термин вовсе не устаревший, как иногда пишут в учебниках. Он широко используется в современной научной литературе, поэтому мы тоже будем его применять. Относительная атомная масса и атомный вес фактически безразмерные величины (масса какого-либо атома делится на массу части атома углерода), поэтому обозначение «а. е. м.» после численного значения обычно опускают (но можно и написать, в этом не будет ошибки). Термины «*относительная атомная масса*», «*атомная масса*», «*атомный вес*» в научном химическом

языке обычно используются равноправно, и между ними просто не делают различий. В Международном союзе химиков (IUPAC) существует Комиссия по относительной распространенности изотопов и атомным весам (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights или сокращенно — CIAAW), но не Комиссия по относительным атомным массам. Однако все химики прекрасно понимают, что речь идет об одном и том же.

В российских учебниках и заданиях ЕГЭ пользуются термином **относительная атомная масса**, которую обозначают символом  $A_r$ . Здесь « $r$ » — от английского relative — относительный. Например, выражение  $A_r = 12,0000$  означает, что относительная атомная масса углерода  $^{12}_6\text{C}$  равна 12,0000. В современной научной литературе **относительная атомная масса** и **атомный вес** — синонимы.

Из курса физики вы помните, что вес физического тела является переменной величиной. Например, на Земле и на Луне одно и то же физическое тело имеет разный вес. Но масса тела — величина постоянная. Поэтому термин «*относительная атомная масса*» считается более строгим. Для многих вычислений удобно массы протона и нейтрона в шкале а. е. м. считать округленно равными *единице*.

На рисунке 2.5 показаны атомы двух разных видов. Может возникнуть вопрос: почему двух, а не трех видов — ведь на рисунке изображены три атома? Дело в том, что атомы (б) и (в) относятся к одному и тому же *химическому элементу* углероду, в то время как атом (а) — совсем другой элемент (водород). Что же такое химические элементы и чем они отличаются друг от друга?

Водород и углерод отличаются *числом протонов* в ядре и, следовательно, числом электронов в электронной оболочке. Число протонов в ядре атома называют *зарядом ядра* атома и обозначают буквой  $Z$ . Это очень важная величина. Когда мы перейдем к изучению Периодического закона, то увидим, что число протонов в ядре совпадает с *порядковым номером* атома в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Как мы уже говорили, заряд ядра (число протонов) совпадает с числом электронов в атоме. Когда атомы сближаются, то в первую очередь они взаимодействуют друг с

другом не ядрами, а электронами. Число электронов определяет способность атома образовывать связи с другими атомами, то есть его химические свойства. Поэтому атомы с одинаковым зарядом ядра (и одинаковым числом электронов) ведут себя в химическом отношении практически одинаково и рассматриваются как атомы одного химического элемента.

***Элементом называется вещество, состоящее из атомов с одинаковым зарядом ядра.***

На рисунке 2.5 водород (один протон в ядре) и углерод (шесть протонов в ядре) — это *разные* химические элементы. А вот атомы (*б*) и (*в*), у которых по шесть протонов в ядре (хотя и разное количество нейтронов!), принадлежат одному и тому же химическому элементу (углероду).

Слово «элемент» существовало в обиходе химиков задолго до того, как стало что-нибудь известно о строении атома. Средневековые алхимики и ученые-химики до начала XIX века ничего не знали об атомном ядре и тем более о протонах и электронах. Но о существовании элементов естествоиспытатели догадывались давно и затратили немало сил для того, чтобы выяснить, что же считать элементом?

Очень хорошее (и вполне современное!) определение элемента дал еще древнегреческий философ Аристотель (384—322 гг. до н. э.):

***Все окружающее представляет собой элементы либо состоит из элементов... Элемент представляет собой то, на что можно разложить другие тела, но не может быть разложено само ни на что более простое или отличное от самого себя.***

Эта догадка опиралась на здравый смысл и у большинства химиков не вызывала сомнений, но при ответе на вопрос, что же считать элементом, возникало чисто практическое затруднение. Если какое-либо вещество не разлагается на более простые вещества, то не ясно, является ли оно элементом, или мы просто не умеем его разложить? В 1857 году немецкий химик Юстус Либих написал: «Элементы рассматриваются как простые вещества не потому, что мы знаем это, а лишь потому, что не знаем о них противоположного».

Например, долгое время воду считали элементом, и только в 1784 году англичанин Генри Кавендиш показал, что вода состоит

из более простых веществ — водорода и кислорода. Водород, кстати, был открыт Г. Кавендишем, но вместо своего нынешнего названия имел гораздо более длинное: «воспламеняемый, горючий воздух из металлов» (дело в том, что водород получали, действуя кислотами на цинк, железо и некоторые другие металлы). Название **ВОДО-РОД** (то есть — рождающий воду) просто еще не могло существовать, поскольку никто не догадывался, что этот легкий газ и вода имеют друг к другу близкое отношение.

Однажды другой английский исследователь — Джозеф Пристли — в присутствии Кавендиша провел простой, хотя и небезопасный опыт — взорвал смесь водорода с кислородом. Пристли (он является первооткрывателем кислорода) впоследствии вспоминал об этом как о «случайном эксперименте для развлечения нескольких философствующих друзей». Наблюдательный Кавендиш повторил этот опыт, но уже не взрывая, а *сжигая* водород в кислороде. Ему удалось довольно точно измерить объем взаимодействующих газов (объем водорода в этом опыте относился к объему кислорода как 2 : 1) и показать, что вода является продуктом реакции между этими двумя газами. Отсюда следовало, что вода — не элемент, а химическое соединение водорода и кислорода.

Более практическое определение элементу дал английский физик и химик Роберт Бойль:

*Элемент — это вещество, которое при химическом превращении всегда увеличивает свой вес.*

Например, при ржавлении куска железа его вес всегда увеличивается. Ржавление — это химическая реакция железа с водой и кислородом воздуха, поэтому в массу ржавого железа включается и масса прореагировавших с ним веществ. Химикам были известны и другие реакции, в которых железо увеличивало вес, но не существовало ни одной реакции, в которой железо разлагалось бы на более легкие продукты. Из этого заключалось, что железо, вероятно, является элементом.

Можно представить себе те трудности, с которыми сталкивались естествоиспытатели до появления теории строения атома. Тем не менее еще до XIX века были правильно установлены многие элементы: углерод, сера, медь, золото, серебро, железо, свинец, олово, ртуть, цинк, мышьяк, сурьма, висмут, платина, фосфор, кобальт, никель, водород, кислород, азот, марганец.

Сумма тяжелых частиц (нейтронов и протонов) в ядре атома какого-либо элемента называется *массовым числом* и обозначается буквой *A*. Из названия этой величины вид-



но, что она тесно связана с округленной до целого числа атомной массой элемента.

$$A = Z + N$$

Здесь  $A$  — массовое число атома (сумма протонов и нейтронов),  $Z$  — заряд ядра (число протонов в ядре),  $N$  — число нейтронов в ядре.

Природа устроена так, что один и тот же элемент может существовать в виде двух или нескольких *изотопов*. Изотопы отличаются друг от друга только числом нейтронов в ядре (числом  $N$ ). Поскольку нейтроны практически не влияют на химические свойства элементов, все изотопы одного и того же элемента химически неотличимы. На рисунке 2.5, *б* показан изотоп углерода с массовым числом 12 (6 протонов + 6 нейтронов = 12), а на рисунке 2.5, *в* — изотоп углерода с массовым числом 13 (6 протонов + 7 нейтронов = 13).

***Изотопами называются вещества, состоящие из атомов с одинаковым зарядом ядра (то есть с одинаковым числом протонов), но с разным числом нейтронов в ядре. Изотопы отличаются друг от друга только массовым числом. Все элементы состоят из одного или нескольких изотопов.***

Например, алмаз состоит из элемента углерода. Если бы удалось изготовить два бриллианта одинаковых размеров из углерода с массовым числом 12 и углерода с массовым числом 13, то оба кристалла в химическом отношении были бы одним и тем же элементом углеродом (заряд ядра + 6), но их масса была бы немного разной. Правда, стоимость бриллиантов из чистого углерода-12 и чистого углерода-13 была бы во много раз выше, чем у обычных. Дело в том, что разделять изотопы чрезвычайно трудно из-за того, что их химические и физические свойства очень близки.

Лишь немногие изотопы в природе неустойчивы и поэтому постепенно распадаются с излучением субатомных частиц и электромагнитных волн. Это явление называется радиоактивностью, о которой мы уже упоминали в этой главе. Вопреки распространенному мнению, термин *изотоп* совсем не обязательно связан с радиоактивностью. Большинство природных (но не ис-

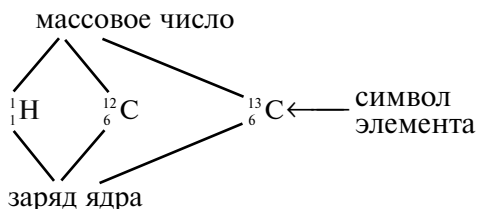
кусственных!) изотопов устойчиво, и мы просто не замечаем их присутствие в том или ином элементе, поскольку не различаем их химические и физические свойства. Таковы изотопы железа, меди, хлора, кальция и многих других элементов, с которыми мы познакомимся немного позже.

## §2.4. Атомная масса (атомный вес) природного элемента. Изотопный состав элементов. Дефект массы

В природе элементы, за редким исключением, существуют в виде смесей из нескольких изотопов. Это ведет к тому, что атомный вес *природного* элемента несколько отличается от атомного веса любого из его чистых изотопов. Легче всего это понять из таблицы 2.2, где приведены атомные веса природных элементов и их изотопный состав.

Названия элементов на латинском и русском языке и латинские символы этих элементов приведены для того, чтобы мы постепенно начинали знакомиться со всеми элементами. Из таблицы видно, что средний измеренный атомный вес найденного в природе элемента зависит от того, сколько в нем содержится разных изотопов.

Итак, в первой колонке таблицы 2.2 приведено русское название элемента. Ниже — латинский символ элемента, связанный обычно с его латинским названием. Слева вверху от символа элемента указывается массовое число (сумма протонов и нейтронов в ядре), а слева внизу — заряд ядра атома (количество протонов). Например:



Как видно из таблицы 2.2, атомные веса элементов, найденных в природе в виде единственного изотопа (например, натрия), в точности равны атомному весу этого изотопа. Иначе обстоит дело с элементами, которые суще-

Таблица 2.2

**Символы, названия, атомные веса и природный изотопный состав некоторых химических элементов**

Элемент и его символ с массовым числом и зарядом ядра	Латинское название (как читается)	Атомный вес природного элемента	Атомный вес изотопов	Содержание изотопов в природном элементе, %
Водород ${}^1_1\text{H}$ ${}^2_1\text{H(D)}$	Hydrogenium (гидрогениум)	1,0079	1,0078 2,0140	99,984 0,0156
Углерод ${}^{12}_6\text{C}$ ${}^{13}_6\text{C}$	Carboneum (карбониум)	12,011	12,00000 13,00335	98,892 1,108
Азот ${}^{14}_7\text{N}$ ${}^{15}_7\text{N}$	Nitrogenium (нитрогениум)	14,0067	14,00307 15,00011	99,635 0,365
Кислород ${}^{16}_8\text{O}$ ${}^{17}_8\text{O}$ ${}^{18}_8\text{O}$	Oxygenium (оксигениум)	15,9994	15,99491 16,9991 17,9992	99,759 0,037 0,204
Натрий ${}^{23}_{11}\text{Na}$	Natrium (натриум)	22,9898	22,9898	100
Хлор ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ ${}^{37}_{17}\text{Cl}$	Chlorum (хлорум)	35,453	34,96885 36,9658	75,53 24,47

ствуют на Земле в виде нескольких изотопов (например, хлор, кислород): их атомный вес зависит от того, какой изотоп этого элемента наиболее распространен и сколько в нем «примесей» других изотопов этого элемента.

***Атомный вес элемента равен среднему значению из атомных весов всех его природных изотопов с учетом их распространенности.***

Например, элемент хлор в природе находится в виде двух изотопов: хлор-35 и хлор-37. Их содержание составляет 75,53 % и 24,47 % (см. табл. 2.2). Если общее содержание двух изотопов хлора в сумме принять за единицу, то одного из них — примерно 0,75 и другого — примерно 0,25 (в долях единицы). Тогда атомный вес природной смеси двух изотопов хлора округленно равен:

$$34,97 \cdot 0,75 + 36,96 \cdot 0,25 = 35,5.$$

Можно решать и обратную задачу. Допустим, точно известно, что природный хлор состоит из двух изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ . Найденный в эксперименте атомный вес природного хлора составил 35,5. Сколько каждого изотопа содержится в природном хлоре? Если принять сумму изотопов за единицу, а содержание, например,  $^{35}\text{Cl}$  за  $x$ , то содержание изотопа  $^{37}\text{Cl}$  составит  $(1 - x)$ . Тогда:

$$35x + 37(1 - x) = 35,5.$$

Решив это простое уравнение, получим содержание изотопа  $^{35}\text{Cl}$  равным 0,75, или 75 %.

Есть важный фактор, тоже влияющий (хотя и в меньшей степени) на атомный вес элемента, — *дефект массы*. Внимательный читатель мог заметить некоторые «странности» в табл. 2.2. Например, атомная масса единственного изотопа натрия  $^{23}_{11}\text{Na}$  немного меньше, чем 23 а. е. м. Но нам уже известно, что массы протона и нейтрона чуть больше 1 а. е. м. Почему же атом натрия, содержащий в своем ядре 11 протонов и 12 нейтронов, имеет массу меньше 23 (22,9898 а. е. м.)? То же явление хорошо заметно для изотопов кислорода и хлора (см. табл. 2.2). Дело в том, что связывание между собой одноименно заряженных протонов в ядрах атомов требует больших затрат энергии. Нейтроны тоже участвуют в этом связывании, играя роль своеобразного ядерного «клея». При этом часть массы протонов и нейтронов переходит в энергию связывания нуклонов в ядре. Такая потеря массы протонов и нейтронов, возникающая в результате их связывания, называется *дефектом массы*.

***Дефект массы — уменьшение массы атома по сравнению с суммарной массой всех отдельно взятых составляющих его элементарных частиц, обусловленное энергией их связи в атоме.***

Если «разобрать» ядро атома на отдельные протоны и нейтроны (например, с помощью ядерной реакции), то их масса

вновь примет именно те значения, которые нам уже известны: 1,007 28 а. е. м. для протона и 1,008 67 а. е. м. для нейтрона.

Дефект массы является следствием универсального соотношения  $E = Mc^2$ , вытекающего из теории относительности А. Эйнштейна, где  $E$  — полная энергия системы,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с — скорость света в пустоте,  $M$  — масса системы (в нашем случае —

Таблица 2.3

**Названия и символы некоторых элементов**

Русское название	Латинское название	Символ	Русское название	Латинское название	Символ
Азот	Nitrogenium	N	Мышьяк	Arsenicum	As
Алюминий	Aluminium	Al	Натрий	Natrium	Na
Барий	Barium	Ba	Никель	Niccolum	Ni
Бериллий	Beryllium	Be	Олово	Stannum	Sn
Бор	Borum	B	Платина	Platinum	Pt
Бром	Bromum	Br	Плутоний	Plutonium	Pu
Водород	Hydrogenium	H	Ртуть	Hydrargyrum	Hg
Железо	Ferrum	Fe	Свинец	Plumbum	Pb
Золото	Aurum	Au	Сера	Sulfur	S
Иод	Iodum	I	Серебро	Argentum	Ag
Калий	Kalium	K	Сурьма	Stibium	Sb
Кальций	Calcium	Ca	Титан	Titanium	Ti
Кислород	Oxygenium	O	Углерод	Carboneum	C
Кобальт	Cobaltum	Co	Уран	Uranum	U
Кремний	Silicium	Si	Фосфор	Phosphorus	P
Литий	Lithium	Li	Фтор	Fluorum	F
Магний	Magnesium	Mg	Хлор	Chlorum	Cl
Марганец	Marganum	Mn	Хром	Chromium	Cr
Медь	Cuprum	Cu	Цезий	Caesium	Cs
Молибден	Molybdaenum	Mo	Цинк	Zincum	Zn

атома). Тогда  $\Delta M = \Delta E/c^2$ , где  $\Delta M$  — дефект массы, а  $\Delta E$  — энергия связи нуклонов в ядре, т. е. энергия, которую необходимо затратить для разделения ядра атома на отдельные протоны и нейтроны. Таким образом, чем больше дефект массы, тем больше энергия связывания нуклонов в ядре и тем устойчивее ядро атома элемента. С увеличением числа протонов в ядре (и массового числа) дефект массы сначала возрастает от нуля (для  ${}^1_1\text{H}$ ) до максимума (у изотопа  ${}^{28}_{64}\text{Ni}$ ), а затем постепенно убывает для более тяжелых элементов.

Нет никакой необходимости запоминать изотопный состав, заряд ядра, массовые числа и атомные веса разных элементов. Эти значения всегда можно найти в справочниках. Важно понимать физический смысл этих величин.

Иначе обстоит дело с названиями и символами элементов. Это один из немногих разделов химии, который требует простого запоминания. В таблице 2.3 приведены названия и символы некоторых наиболее известных и распространенных химических элементов. Интересно, что во многих случаях русские и латинские названия элементов расходятся довольно сильно — и это естественно, потому что в России химическая наука (и связанное с ней производство) развивались самостоятельно и необходимые термины вводились в язык по мере того, как в них возникала потребность.

На первый взгляд кажется, что запомнить названия и символы элементов чрезвычайно трудно. К счастью, необходимо знать не все, а только важнейшие элементы. Например, только те, которые представлены в таблице 2.3. Кроме того, в конце этой главы мы расскажем о том, как можно довольно легко и весело помочь себе в этом нелегком деле.

### **Интернет:**

Периодическая таблица изотопов IUPAC — прекрасное учебное пособие, в котором природная распространенность изотопов различных элементов показана с помощью круговых диаграмм. Режим доступа: [http://www.ciaaw.org/pubs/Periodic\\_Table\\_Isotopes.pdf](http://www.ciaaw.org/pubs/Periodic_Table_Isotopes.pdf).

## Задачи

2.1. Сколько протонов и сколько нейтронов содержится в ядре атома кислорода  $^{16}_8\text{O}$ ?

2.2. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме элемента бора  $^{11}_5\text{B}$ ?

2.3. Сколько электронов содержится в электронной оболочке иона натрия  $^{23}_{11}\text{Na}^{+}$ ?

2.4. В атоме элемента кальция 20 протонов и 20 нейтронов. Какой заряд несет ион кальция с 18 электронами в электронной оболочке? Напишите латинский символ этого иона.

2.5\*. Элемент сурьма ( $_{51}\text{Sb}$ ) состоит из двух изотопов:  $^{121}_{51}\text{Sb}$  (57 %) и  $^{123}_{51}\text{Sb}$  (43 %). Какова относительная атомная масса (атомный вес) природной сурьмы?

2.6\* (НГУ). В каком соотношении находятся природные изотопы меди:  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ ? Относительная атомная масса (атомный вес) природной меди 63,5. Каков состав ядра атома каждого из этих изотопов (сколько в ядрах их атомов протонов и нейтронов)?

2.7. Заполните пропуски в таблице:

Символ	$^{12}_6\text{C}$	$^{17}_8\text{O}^{2-}$			
Число протонов	6		12		8
Число нейтронов	6		13	12	10
Число электронов	6	10		10	10
Суммарный заряд	0	-2	0	+1	

## §2.5. Электронное строение атома

В этом и в следующем параграфах рассказывается о моделях электронной оболочки атома. Важно понимать, что речь идет именно о *моделях*. Реальные атомы, конечно, более сложны, и мы пока знаем о них далеко не все. Однако современная теоретическая модель электронного строения атома позволяет успешно объяснить и даже предсказать многие свойства химических элементов, поэтому широко используется в естественных науках.

Для начала рассмотрим более подробно «планетарную» модель, которую предложил Н. Бор. Можно вернуться к рисунку 2.3, *в* в параграфе 2.2, но лучше сразу обратиться к более детальному изображению этой модели на рисунке 2.6.

Как уже рассказывалось в этой главе, датский физик Н. Бор в 1913 году предложил модель атома, в которой электроны-частицы вращаются вокруг ядра атома примерно так же, как планеты обращаются вокруг Солнца. Бор предположил, что электроны в атоме могут устойчиво существовать только на орбитах, удаленных от ядра на строго определенные расстояния. Эти орбиты он назвал стационарными. Вне стационарных орбит электрон существовать не может. Почему это так, Бор в то время объяснить не мог. Но он показал, что такая модель позволяет объяснить многие экспериментальные факты (подробнее об этом рассказывается в параграфе 2.7).

Электронные орбиты в модели Бора обозначаются целыми числами 1, 2, 3, ...,  $n$ , начиная от ближайшей к ядру. В дальнейшем мы будем называть такие орбиты *уровнями*. Для описания электронного строения атома водорода достаточно одних только уровней. Но в более сложных атомах, как выяснилось, уровни состоят из близких по энергии *подуровней*. Например, второй уровень состоит из двух подуровней ( $2s$  и  $2p$ ). Третий уровень состоит из трех подуровней ( $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ ), как показано на рисунке 2.6. Четвертый уровень (он не поместился на рисунке) состоит из подуровней  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ . В параграфе 2.7 мы расскажем, откуда взялись именно такие названия подуровней и о физических опытах, которые позволили «увидеть» электронные уровни и подуровни в атомах.

В электронной оболочке любого атома ровно столько электронов, сколько протонов в его ядре, поэтому атом в целом электронейтрален. Электроны в атоме заселяют ближайшие к ядру уровни и подуровни, потому что в этом случае их энергия меньше, чем если бы они заселяли более удаленные уровни. На каждом уровне и подуровне может помещаться только определенное количество электронов.

Подуровни, в свою очередь, состоят из одинаковых по энергии *орбиталей* (на рис. 2.6 они не показаны). Образно



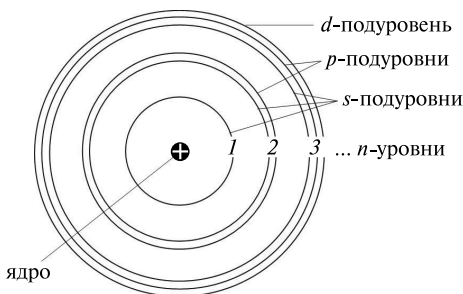


Рис. 2.6. Модель Бора для атомов более сложных, чем атом водорода. Рисунок сделан не в масштабе — на самом деле подуровни одного уровня находятся гораздо ближе друг к другу

говоря, если электронное облако атома сравнить с городом или улицей, где «живут» все электроны данного атома, то уровень можно сравнить с домом, подуровень — с квартирой, а орбиталь — с комнатой для электронов. Все орбитали какого-нибудь подуровня имеют одинаковую энергию. На  $s$ -подуровне всего одна «комната»-орбиталь. На  $p$ -подуровне три орбитали, на  $d$ -подуровне пять, а на  $f$ -подуровне — целых семь орбиталей. В каждой «комнате»-орбитали могут «жить» один или два электрона. Запрещение электронам находиться более чем по двое на одной орбитали называют *запретом Паули* — по имени ученого, который выяснил эту важную особенность строения атома. Каждый электрон в атоме имеет свой «адрес», который записывается набором четырех чисел, называемых *квантовыми*. О квантовых числах будет подробно рассказано в параграфе 2.7. Здесь мы упомянем лишь о главном квантовом числе  $n$  (см. рис. 2.6), которое в «адресе» электрона указывает номер уровня, на котором этот электрон существует.

В 20-х годах прошлого века на смену модели Бора пришла волновая модель электронной оболочки атома, которую предложил австрийский физик Э. Шредингер. К этому времени было экспериментально установлено, что электрон имеет свойства не только частицы, но и волны. Например, видимый нашими глазами свет представляет собой электро-

магнитные волны. Ряд таких волновых свойств есть и у электрона. Шредингер применил к электрону-волне математические уравнения, описывающие движение волны в трехмерном пространстве. Однако с помощью этих уравнений рассчитывается не траектория движения электрона внутри атома, а *вероятность* найти электрон-волну в той или иной точке пространства вокруг ядра.

Общее у волновой модели Шредингера и планетарной модели Бора в том, что электроны в атоме существуют на определенных уровнях, подуровнях и орбиталях. В остальном эти модели не похожи друг на друга. В волновой модели орбиталь — это пространство около ядра, в котором можно обнаружить заселивший ее электрон с *вероятностью* 95 %. За пределами этого пространства вероятность встретить такой электрон меньше 5 %. Полученные с помощью математического расчета такие «области вероятности» нахождения в электронном облаке *s*- и *p*-электронов показаны на рисунке 2.7.

Почему вообще пришлось вводить такое понятие, как *вероятность* нахождения электрона в той или иной точке пространства около ядра? Немецкий физик Гейзенберг в 1927 году сформулировал *принцип неопределенности*, являющийся одним из важнейших физических принципов для описания движения микрочастиц. Этот принцип вытекает из фундаментального отличия микрочастиц от обычных физических тел. В чем же это отличие?

В классической механике предполагается, что человек может наблюдать явление, не нарушая его естественного хода. Например, можно наблюдать движение небесных тел в телескоп, и это никак не отразится на их движении. Астроном может произвести измерения и составить точное математическое описание движения объекта. Используя полученные формулы, можно предсказать, куда движется данный объект и где он будет находиться в любой момент времени.

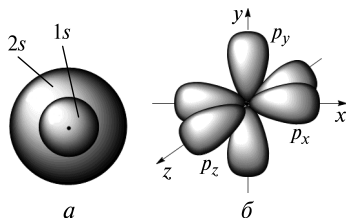


Рис. 2.7. Примерно такую форму в волновой модели атома имеют «области вероятности» существования электронов: *a* — *s*- и *б* — *p*-орбитали (*d*-орбитали имеют более сложную форму)

В микромире дело обстоит иначе. Например, исследуя движение электрона с помощью микроскопа (если бы такое было возможно), мы бы наблюдали отраженные от электрона волны света, энергия которых по величине сопоставима с энергией самих исследуемых частиц. Поэтому при выполнении измерений нами неизбежно вносились бы изменения в состояние электрона (местоположение, скорость, направление движения и т.д.). Значит, на основании наших измерений бессмысленно говорить о точном местоположении электрона в каждый момент времени.

Принцип неопределенности говорит о том, что не следует пытаться вычислить точную траекторию электрона вокруг ядра. Можно лишь указать *вероятность* нахождения электрона в том или ином участке пространства около ядра в любой момент времени. Эта вероятность поддается вычислению с помощью математических методов.

Итак, в волновой модели существуют орбитали разных видов:  $s$ -орбитали (сферической формы),  $p$ -орбитали (похожие на веретено или на объемные восьмерки), а также  $d$ - и  $f$ -орбитали еще более сложной формы. Они очерчивают область 95%-ной вероятности найти  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -электроны именно в том месте электронного облака, которое ограничено этими фигурами. Области вероятности нахождения  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ -электронов в атоме могут пересекаться, объяснение этому вы найдете в параграфе 2.7. Впрочем, к необычным свойствам волновой модели следует относиться спокойно, поскольку она является не столько физической, сколько абстрактной *математической* моделью электронной оболочки. Однако, как мы увидим в дальнейшем, такая модель обладает хорошей предсказательной силой в отношении химических свойств атомов и молекул.

Во всех моделях атома электроны называют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронами в зависимости от подуровня, на котором они находятся. Элементы, у которых внешние (то есть наиболее удаленные от ядра) электроны занимают только  $s$ -подуровень, принято называть  $s$ -элементами. Точно так же существуют  $p$ -элементы,  $d$ -элементы и  $f$ -элементы.

Чем выше (то есть чем дальше от ядра) находится электронный уровень, тем больше на нем может разместиться электронов за счет того, что число подуровней и орбиталей на удаленных уровнях постоянно увеличивается (это удалось выяснить эксперимен-

тально, см. § 2.7). Можно посчитать, что на  $n$ -м уровне помещается в сумме  $n^2$  различных орбиталей, а электронов — вдвое больше:  $2n^2$ , потому что любая орбиталь способна вмещать *не более двух электронов*.

Таблица 2.4

**Наибольшее возможное число электронов  
на первых 4-х электронных уровнях**

Электронный уровень ( $n$ )	Сколько может разместиться электронов на данном уровне ( $2n^2$ )
1	2
2	8
3	18
4	32

Эти сведения нам нужны для того, чтобы научиться «расселять» электроны по уровням в атоме любого элемента. А химические свойства элемента, как мы увидим чуть позже, определяются электронами самого последнего (наиболее удаленного от ядра) заселенного уровня.

## **§ 2.6. Электронная конфигурация. Электронные формулы. Орбитальные диаграммы. Правило октета**

Наша задача — разобраться в том, как заполняются электронные уровни, подуровни и орбитали по мере усложнения атома.

Существует условное изображение электронных уровней и подуровней, называемое орбитальной диаграммой. На такой диаграмме орбитали условно изображаются квадратиками, а электроны — стрелочками. Если стрелочки направлены в разные стороны, это означает, что электроны различаются между собой особым свойством, которое называется спином электрона. В данный момент для нас не важна суть этого свойства. Требуется лишь понимать, что электроны могут чем-то отличаться друг от друга.



Из этих простых примеров становится ясен *принцип минимума энергии* при заполнении электронных оболочек: в первую очередь заполняются более низкие, ближайшие к ядру уровни и подуровни.

На рисунке 2.8 показана более подробная орбитальная диаграмма для первых электронных уровней большинства атомов.

Чем дальше от ядра располагаются уровни и подуровни, тем выше их энергия. Для атомов, у которых мало электронов (например,  ${}^3\text{Li}$ ), уровни и подуровни распределяются по энергии вполне логично:  $1s$ , затем  $2s$ ,  $2p$ , затем  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ , затем  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f...$  и т. д. Правда, об этом редко вспоминают, потому что у «легких» атомов третий и четвертый уровни пусты. Но с возрастанием числа электронов в многоэлектронных атомах все электроны начинают заметно взаимодействовать не только с ядром, но и друг с другом. В частности, электроны нижних уровней «заслоняют» электроны верхних уровней от влияния ядра (в физике это называется экранированием). Чем дальше от ядра, тем меньше становится разница между соседними уровнями и подуровнями. В результате некоторые верхние подуровни начинают «наезжать» друг на друга. Уже в атоме углерода  ${}^6\text{C}$  (у него шесть электронов)  $3d$ -подуровень оказывается чуть

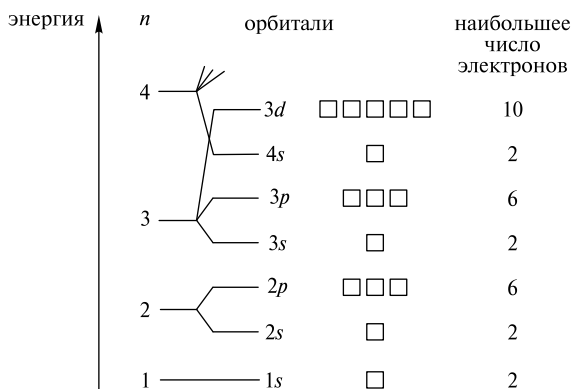


Рис. 2.8. Порядок заполнения орбиталей на первых четырех уровнях атома (четвертый уровень показан не полностью)

выше по энергии, чем 4s. Такие аномалии еще чаще встречаются на более высоких уровнях. Вот как выглядит порядок заполнения уровней и подуровней в атомах большинства элементов:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, \\ 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$$

Нет никакой необходимости запоминать эту последовательность. В главе 4 мы научимся легко извлекать ее из Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Если говорить более строго, то относительное расположение подуровней обусловлено не столько их большей или меньшей энергией, сколько требованием минимума полной энергии атома. Исходя из этого требования минимум энергии достигается у большинства атомов тогда, когда их подуровни заполняются в показанной выше последовательности.

Пользуясь рисунком 2.8, мы можем приступить к заполнению электронных уровней атомов многих элементов. Как нам уже известно, атом каждого элемента содержит строго определенное число электронов, равное числу протонов в его ядре (то есть заряду ядра). Правила заполнения электронных оболочек следующие:

1. Сначала выясняем, сколько всего электронов содержит атом интересующего нас элемента. Для этого достаточно знать заряд его ядра, который, как мы увидим в главе 4, всегда равен порядковому номеру элемента в Периодической таблице. Порядковый номер (число протонов в ядре) в точности равен и числу электронов во всем атоме.

2. Последовательно заполняем орбитали начиная с нижней 1s-орбитали имеющимися электронами (рис. 2.8). При этом нельзя располагать на каждой орбитали более двух электронов.

3. Записываем *электронную формулу* элемента.

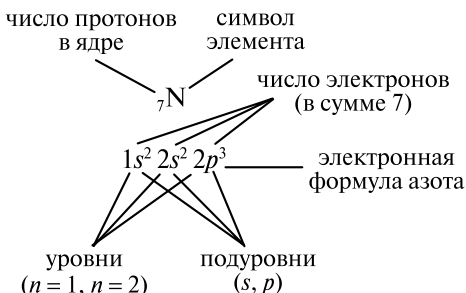
Электронная формула описывает распределение электронов по энергетическим уровням, существующим в электронном облаке. Такое распределение называется также *электронной конфигурацией* атома.

Запись электронной формулы проще показать на конкретном примере. Допустим, нам надо выяснить электронную формулу элемента с порядковым номером 7. В атоме такого

элемента должно быть семь электронов. Заполним орбитали семью электронами начиная с нижней  $1s$ -орбитали.

Итак, два электрона расположатся на  $1s$ -орбитали, еще два электрона — на  $2s$ -орбитали, а оставшиеся три электрона смогут разместиться на трех  $2p$ -орбиталях.

Электронная формула элемента с порядковым номером 7 (это элемент азот, имеющий символ N) выглядит так:



Существует правило (оно называется *правилом Гунда*), по которому электроны предпочитают расселяться на одинаковых по энергии орбиталях (например, на трех  $p$ -орбиталях) сначала поодиночке, и лишь когда в каждой такой орбитали уже находится по одному электрону, начинается заполнение этих орбиталей вторыми электронами. Когда орбиталь заселяется двумя электронами, такие электроны называются *спаренными*.

Посмотрим действие правила Гунда на примере элемента азота ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ). На втором электронном уровне есть

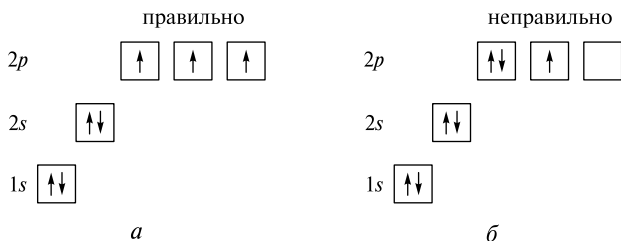


Рис. 2.9. Правильная (а) и неправильная (б) орбитальная диаграмма азота. В соответствии с правилом Гунда орбитали заселяются сначала одиночными, а не спаренными электронами



три одинаковые  $p$ -орбитали:  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Электроны заселят их так, что на каждой из этих  $p$ -орбиталей окажется по одному электрону. Объясняют это тем, что в соседних ячейках электроны меньше отталкиваются друг от друга, как одноименно заряженные частицы.

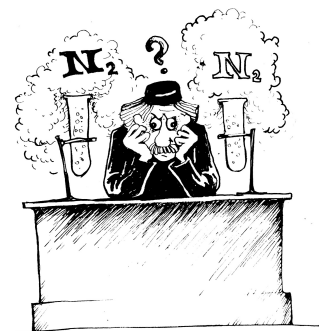
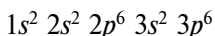
*По правилу Гунда, при заполнении электронами одинаковых по энергии орбиталей электроны располагаются в первую очередь поодиночке на каждой орбитали и лишь потом начинается заселение этих орбиталей вторыми электронами.*

Полученная нами электронная формула азота несет очень важную информацию: второй (внешний) электронный уровень азота заполнен электронами не до конца (на нем  $2 + 3 = 5$  электронов) и до полного заполнения не хватает трех электронов.

Внешним уровнем атома называется самый далекий от ядра уровень, на котором еще есть электроны. Именно эта оболочка соприкасается при столкновении с внешними уровнями других атомов в химических реакциях. При взаимодействии с другими атомами азот способен принять три дополнительных электрона на свой внешний уровень. При этом атом азота получит *завершенный*, то есть максимально заполненный внешний электронный уровень, на котором расположатся восемь электронов.

Завершенный уровень энергетически выгоднее незавершенного (о том, как это выяснилось, вы узнаете уже в этом параграфе). Поэтому атом азота должен легко реагировать с любым другим атомом, способным предоставить ему три дополнительных электрона для завершения его внешнего уровня.

Другой пример: элемент с порядковым номером 18. Действуя так же, как и в первом случае, мы с помощью рисунка 2.8 расположим 18 электронов в следующую электронную формулу:



Элемент с порядковым номером 18 — это аргон (знакомый нам по предыдущей главе). Он уже имеет полностью *завершенный* внешний уровень и, следовательно, не склонен реагировать с другими элементами. Действительно, химическое поведение аргона настолько выделяется своей пассивностью среди других элементов, что он получил название *инертного газа*, или *благородного газа* (последнее, вероятно, за свою «химическую лень»). Аргон (в переводе с греческого «недеятельный») не реагирует ни с одним химическим элементом. В свободном состоянии он существует не в виде двухатомных молекул (как другие газы), а в виде отдельных атомов (вот мы и ответили на один из вопросов параграфа 2.1 этой главы!).

Инертность аргона такова, что до сих пор, несмотря на все попытки, не удалось получить ни одного его устойчивого соединения.

Аргон является не единственным *благородным*, или *инертным*, газом. Существуют также элементы гелий (He, заряд ядра 2), что означает «солнечный» (впервые обнаружен на Солнце спектральными методами и только потом — в минерале клевете); неон (Ne, «новый», заряд ядра 10); криптон (Kr, «скрытый», заряд ядра 36); ксенон (Xe, «странный», заряд ядра 54). Существует также радиоактивный благородный газ радон (Rn, заряд ядра 86), медленно выделяющийся из горных пород. Все эти газы в небольших количествах имеются в атмосфере.

Из-за своей химической инертности благородные газы долго не были известны химикам. Аргон был открыт первым благодаря наблюдательности английского ученого Джона Уильяма Рэля.

В 1892 году Рэлей столкнулся с загадочным фактом, который было трудно объяснить: газ азот, полученный из атмосферы, оказывался неизменно «тяжелее» азота, полученного путем его выделения из химических соединений. Если 1 л азота, полученного из воздуха, весил 1,2572 г, то 1 л азота, полученного разложением азотистых соединений, весил 1,2505 г!

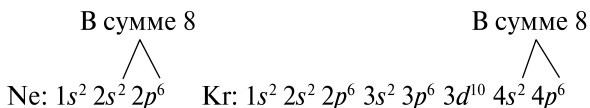
Менее аккуратный исследователь либо не заметил бы такую маленькую разницу, либо отнес ее за счет погрешности измерений. Но Рэлей многократно повторил свои опыты и выяснил, что это не случайность. Вместе с другим британским ученым — Уильямом Рамзаем — он пришел к выводу, что в атмосферном азоте, очищенном от других известных газов, может скрываться какой-то новый, неизвестный ранее «тяжелый» газ.

Спустя два года они осуществили эксперимент по поглощению азота раскаленным магнием при пропускании искрового электрического разряда и выделили оставшийся в сосуде таинственный газ, который оказался в 20 раз тяжелее водорода. Это и был аргон.

Впоследствии У. Рамзай провел эксперименты по дробной перегонке жидкого воздуха и открыл еще три инертных газа: неон, ксенон и криптон. Гелий также впервые был выделен Рамзаем в опыте по обработке минерала клевета горячей серной кислотой.

Многочисленные попытки химиков заставить благородные элементы вступать в химические реакции увенчались успехом лишь сравнительно недавно: начиная с 60-х годов известно несколько десятков соединений ксенона и криптона с наиболее «агрессивным» из всех химических элементов — фтором, а также с кислородом. Однако до сих пор неизвестно ни одного стабильного соединения гелия, неона и аргона. В 2000 году появилось сообщение о получении гидрофторида аргона  $\text{HArF}$ , однако «поддержать в руках» это соединение не удастся: уже при очень низких температурах оно распадается. Зато вы можете поддержать в руках сам аргон — им заполняют электрические лампочки накаливания (только не надо ломать лампочку — можно пораниться!). Аргон не реагирует с раскаленным металлическим волоском лампочки и хорошо отводит от него тепло.

Мы получили электронную формулу аргона. Рассмотрим электронные формулы двух других благородных элементов с зарядом ядра 10 и 36 — неона и криптона. В их атомах содержится соответственно 10 и 36 электронов. Используя рисунок 2.8 и правила заполнения электронных уровней, получим:



Итак, электронные формулы этих благородных газов показывают, что неон имеет заполненный второй внешний уровень ( $n = 2$ ), а криптон — заполненный четвертый внешний уровень ( $n = 4$ ). На каждом таком полностью заполненном уровне находится по восемь электронов.

Внимательный читатель может возразить, что внешняя оболочка криптона  ${}_{36}\text{Kr}$ , строго говоря, не является заполненной,

поскольку свободны  $4d$ - и  $4f$ -орбитали. Действительно, правильное говорить только о завершенных  $4s$ - и  $4p$ -подуровнях криптона.

Чтобы полностью заполнить четвертый уровень, следующие за криптоном элементы вынуждены перед  $4d$ - и  $4f$ -орбиталями заполнить сначала более «низкие» (по энергии)  $5s$ - и  $6s$ -подуровни. В результате элемент, имеющий, например, полный набор  $4d$ -электронов, должен обязательно иметь еще и  $5s$ -электроны. Такой элемент имеет пока *незавершенный* пятый уровень.

Причины необычайной устойчивости атомов с полностью заполненными  $s$ - и  $p$ -подуровнями до сих пор не совсем ясны. Нам полезно воспринять этот очень важный факт как известный химикам из природы, из опыта. В дальнейшем завершенность или незавершенность внешних уровней атомов позволит нам оценить многие химические свойства элементов.

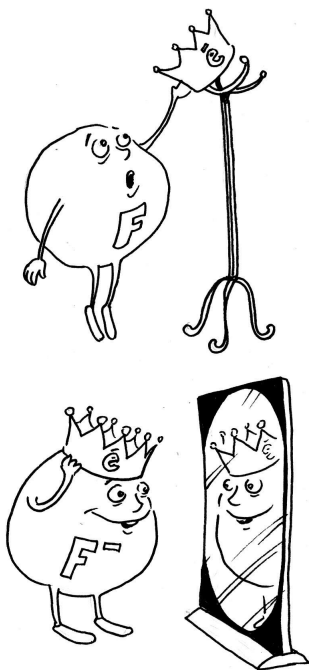
Отметим, что каждый заполненный внешний электронный уровень благородных элементов содержит  $(s^2 + p^6)$ , то есть восемь электронов. Логично предположить, что именно *заполненные* внешние электронные уровни являются причиной химической инертности благородных элементов, поскольку все другие эле-

менты имеют частично незаполненные внешние  $(s + p)$  электронные уровни.

Но тогда логично выглядит и другое предположение: химические свойства «неблагородных» элементов связаны с их стремлением завершить свои внешние электронные оболочки. Это предположение подтверждается многочисленными фактами и получило название *правила октета* (восьмерка — октет).

Образно говоря, атомы элементов «любят наряжаться» в электронные одежды благородных газов. Они стремятся создавать завершенные внешние электронные уровни (оболочки) из восьми электронов, отдавая свои электроны другим атомам или, наоборот, принимая электроны других атомов. Такой обмен электронами и вызывает все многообразие химических реакций.

Более строгая формулировка правила октета может выглядеть так:



— Ну вылитый Неон!

**Атомы элементов стремятся к наиболее устойчивой электронной конфигурации. Устойчивой является электронная конфигурация с завершённым внешним электронным уровнем из ( $s^2 + p^6$ ), то есть из октета электронов.**

Только в одном случае завершённая оболочка может включать не восемь, а два электрона. Благородный газ гелий (порядковый номер 2) имеет завершённую внешнюю оболочку из двух электронов ( $1s^2$ ). Причина этого исключения вполне понятна: на самом нижнем уровне помещается только одна  $s$ -орбиталь, на которой можно разместить не более двух электронов. Физический смысл *правила октета* при этом не меняется. Суть его в том, что только *завершённая* электронная оболочка наиболее выгодна для атома, поскольку в этом случае электронная конфигурация обладает наименьшей энергией. Впрочем, иногда правило октета называют и «правилом октета-дублета».

С правилом октета тесно связаны *донорные* и *акцепторные* свойства атомов. Атомы — *доноры* электронов — склонны достигать октета, отдавая «лишние» электроны со своих внешних электронных уровней. Это атомы, у которых внешние электронные уровни только начинают застраиваться. Наоборот, атомы-*акцепторы* электронов легче достраивают свои внешние уровни до октета, принимая на них электроны других атомов. Обычно это элементы с уже почти завершёнными внешними электронными уровнями. Как мы уже знаем, принимая или отдавая электроны, атомы могут превращаться в ионы. Например:

${}_{11}\text{Na}$  (металл натрий:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) —  $e^- = {}_{11}\text{Na}^+$  (ион натрия:  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^6}$  — подчеркнут октет электронов);

${}_{9}\text{F}$  (газ фтор:  $1s^2 2s^2 2p^5$ ) +  $e^- = {}_{9}\text{F}^-$  (ион фтора:  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^6}$  — подчеркнут октет электронов).

Для атомов со сходными электронными оболочками донорные и акцепторные свойства — при прочих равных условиях — зависят еще и от удаленности внешнего уровня от ядра. У маленьких атомов с небольшим числом уровней внешний уровень подвергается заметному влиянию ядра (электроны удерживаются крепче), а у больших (тяжелых) элементов внешние уровни как бы отделены от ядра «экраном» из нижних электронных уровней, поэтому электроны внешнего уровня удерживаются слабее. При прочих равных условиях — то есть при одинаковом строении внешних уровней — более акцепторные свойства проявляют более «легкие» элементы.

Например, два близких по свойствам газа — фтор (порядковый номер 9) и хлор (порядковый номер 17) — имеют одинаковое строение внешних электронных уровней:

Фтор (F):  $1s^2 2s^2 2p^5$ ;

Хлор (Cl):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Акцепторные свойства фтора выше, потому что его внешний электронный уровень находится ближе к ядру, чем у хлора. Это означает, что фтор (по сравнению с хлором) в химических реакциях ведет себя более «агрессивно» и легче заполняет свой внешний уровень до октета, забирая недостающий электрон у какого-либо другого элемента. Подтверждение этому факту мы уже знаем: существуют соединения фтора даже с благородными элементами ксеноном и криптоном, но до сих пор неизвестно соединений благородных газов с хлором.

Может возникнуть вопрос: почему наиболее акцепторные свойства проявляет все-таки фтор, а не водород? Ведь атом водорода самый маленький, он имеет наименьшее расстояние от ядра до электронной оболочки, а для ее завершения тоже нужен всего один электрон. Дело в том, что отсутствие электронов (как в ионе  $H^+$ ) можно рассматривать как частный случай «завершенной» электронной оболочки. Поэтому частицы  $H^+$  относительно устойчивы. Например, они присутствуют в растворах кислот (хотя и не в свободном виде, а в окружении молекул растворителя) и придают таким растворам кислый вкус. Следовательно, атому водорода часто выгоднее отдать свой единственный электрон, чем забирать чужой. Впрочем, акцепторные свойства атомов водорода все-таки заметно выше, чем, например, у атомов натрия. Мы еще вернемся к донорным и акцепторным свойствам в следующей главе при рассмотрении химической связи и окислительно-восстановительных свойств элементов.

Донорные и акцепторные свойства относительны. Донорные свойства элементов проявляются обычно в присутствии акцепторов, а акцепторные — в присутствии доноров.

## Задачи

**2.8.** Напишите электронные формулы для следующих элементов:  ${}_6C$ ,  ${}_{12}Mg$ ,  ${}_{16}S$ ,  ${}_{21}Sc$ .

**2.9.** Элементы имеют следующие электронные формулы:

а)  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ .

в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ .

Какие это элементы? Напишите их латинские символы и названия на латинском и русском языках (используйте периодическую таблицу).

**2.10.** Элемент имеет внешний электронный уровень такого строения: ... $3p^3$ . Что это за элемент?

**2.11.** Заполните пропуски в таблице:

Символ	${}^{16}_8\text{O}$	${}^2_1\text{D}^+$			
Число протонов	8			14	16
Число нейтронов	8		14	14	18
Число электронов	8	0	10		18
Суммарный заряд	0	+1	+3	0	

**2.12.** Заполните пропуски в таблице:

Символ	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$			
Число протонов	7		18		17
Число нейтронов	7		22	20	20
Число электронов	7	18		18	18
Суммарный заряд	0	-1	0	+2	

**2.13.** Напишите электронную формулу для элемента с зарядом ядра  $Z = 12$ .

**2.14.** Какие из перечисленных атомов и ионов имеют электронные конфигурации, одинаковые с атомом  ${}_{18}\text{Ar}$ ?

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ?

**2.15.** Какие из перечисленных подуровней не существуют?

$2s$ ,  $4f$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $1p$ ,  $2d$ ,  $1s$ ,  $3f$ ?

**2.16.** Сколько электронов и протонов содержит молекула аммиака  $\text{NH}_3$ ?

**2.17.** Даны элементы с зарядами ядер  $Z = 3$  и  $Z = 19$ . Который из них лучший донор электронов?

**2.18.** Перечисленные элементы разделите на доноры и акцепторы электронов. Сколько электронов нужно отдать или принять каждому из них, чтобы приобрести электронную оболочку благородного газа неона? Напишите символы соответствующих ионов этих элементов:  $\text{O}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{F}$ .

**2.19.** Атом превращается в ион, если принимает или отдает электроны с внешней оболочки. Напишите элек-

тронные формулы элементов с зарядами ядер  $Z = 3$  и  $Z = 9$ . Руководствуясь правилом октета, ответьте на вопрос: какой из этих элементов склонен образовывать отрицательно заряженные, а какой — положительно заряженные ионы?

**2.20.** Даны элементы с зарядами ядер  $Z = 7$  и  $Z = 15$ . Который из них лучший акцептор электронов?

**2.21\*.** Напишите электронную формулу элемента с зарядом ядра  $Z = 22$ . Нарисуйте орбитальную диаграмму последней (внешней) электронной оболочки.

**2.22\*.** Даны два элемента — с зарядами ядер  $Z = 17$  и  $Z = 18$ . Один из них — ядовитый газ с резким запахом. Другой не ядовит, лишен запаха, не поддерживает дыхания. Напишите электронные формулы обоих элементов. Какой из них ядовит?

**2.23\*.** Нарисуйте орбитальную диаграмму для углерода (заряд ядра  $Z = 6$ ). Сколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке углерода?

**2.24\*.** На основании строения атома выберите из двух частиц более сильный акцептор электронов: а) атом F, б) ион  $\text{Na}^{2+}$ .

**2.25.** Представьте, что у вас имеются точнейшие весы, на которых можно взвешивать атомы элементов. Укажите, какая из частиц в каждой паре будет тяжелее:

- а) F и  $\text{F}^-$
- б) Na и  $\text{Na}^+$
- в)  $\text{F}^-$  и Ne
- г)  $\text{Na}^+$  и Ne.

## § 2.7\*. Понятие о квантовой теории строения атома.

### Атомные спектры. Квантовые числа

Одним из инструментов, который помог «заглянуть» внутрь невидимых, микроскопических атомов, послужила квантовая теория. В предыдущих разделах вы уже познакомились со многими понятиями, которыми эта теория оперирует (ядро, электронное облако, уровни, подуровни, орбитали, электронная конфигурация, минимум энергии и т. д.). Полезно еще раз вернуться к вопросу о том, *как* появились эти понятия, какие экспериментальные факты заставили исследователей нарисовать именно такую, а не иную картину строения атома.

Для начала нам придется разобраться в свойствах волн. Обычные волны (например, волны на воде) и электромагнитные волны



Свет — электромагнитные волны.  
От чего зависит энергия волны?

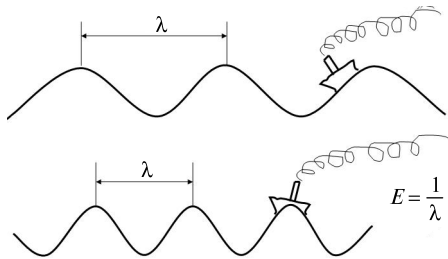


Рис. 2.10. Мысленный опыт с океанскими волнами, показывающий связь между длиной ( $\lambda$ ), частотой ( $\nu$ ) и энергией ( $E$ ) волны. Чем меньше длина волны ( $\lambda$ ), тем больше частота подъемов на гребень ( $\nu$ ) и энергия волны ( $E$ )

(например, солнечный свет) имеют некоторые похожие свойства.

Представим плывущее по океанским волнам тяжелое грузовое судно. В настоящем океане по водной поверхности движется одновременно много волн. Мы с вами рассмотрим упрощенный случай: пусть по морю бежит одна-единственная волна с одинаковыми расстояниями между гребнями. Например, такая, как в верхней части рисунка 2.10.

Когда гребень волны прокатывается под кораблем, тяжелое судно поднимается вверх. Значит, волна способна *совершать работу*. Допустим, волна в верхней части рисунка 2.10 достаточно пологая, а волна в нижней части рисунка — более частая, похожая на зыбь. При этом пусть высота волн в обоих случаях будет одинаковой, чтобы одинаковой была и высота подъема судна. Тогда получится, что нижняя волна совершает больше работы: на ее гребнях корабль поднимается в единицу времени чаще.

Чем *больше* расстояние между гребнями волны, тем *меньше* число раз поднимается корабль в единицу времени. Расстояние между гребнями волны называется *длиной волны* и обозначается греческой буквой  $\lambda$  (лямбда). *Частота волны* — это число подъемов судна на гребень волны в единицу времени, обозначается буквой  $\nu$  (ню).

Итак, поднимая корабль вверх, волна совершает работу. Значит, чем меньше длина волны (или чем больше частота), тем большую

энергию несет волна. Энергия волны  $E$  пропорциональна ее частоте:  $E = kv$ , где  $k$  — некая константа, которую можно определить экспериментально.

Свет, испускаемый нагретыми телами (например, Солнцем), также представляет собой волновые колебания электрической и магнитной энергии. Чем меньше длина такой электромагнитной волны, тем большую энергию она несет. Волны света с разной энергией оказывают разное влияние на сетчатку глаза. Коротковолновое излучение воспринимается нами как фиолетовое или синее, длинноволновое — как красное. Если постепенно увеличивать длину волны, то свет воспринимается нами сначала как голубой, потом зеленый, желтый, оранжевый и, наконец, красный. Красный свет несет меньше всего энергии.

Наши глаза способны видеть далеко не весь диапазон солнечного света — гораздо шире область невидимого нам излучения (рис. 2.11).

Левее видимой области находится невидимая глазу ультрафиолетовая область спектра. Еще левее находятся очень коротковолновые рентгеновские лучи и совсем коротковолновые космические лучи, которые несут так много энергии, что опасны для живых организмов. К красной области примыкает невидимая инфракрасная область спектра, затем следуют микроволновая и радиоволновая области. Эти волны несут меньше энергии, чем видимый и ультрафиолетовый свет.

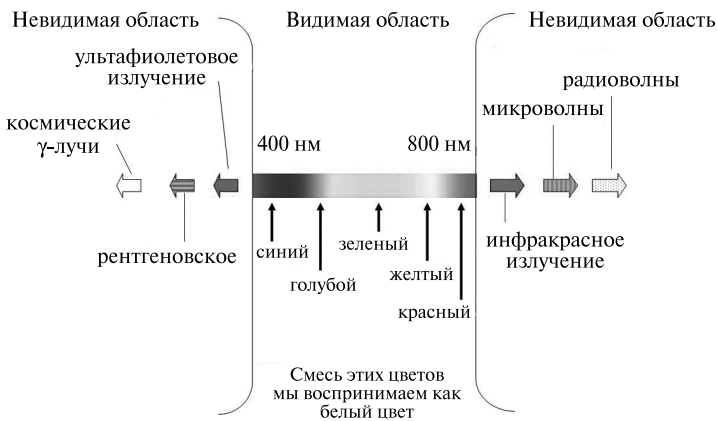


Рис. 2.11. Длины волн и названия некоторых видимых и невидимых областей солнечного спектра

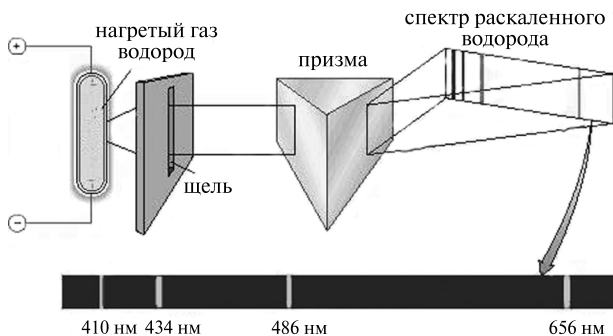


Рис. 2.12. Устройство спектрометра с водородной лампой и спектр испускания атомарного водорода (в видимой области)

Длины волн измеряются в метрах (радиоволны), сантиметрах (микроволны) и чаще всего в нанометрах (видимая и ультрафиолетовая области). Нанометр (нм) — миллиардная часть метра ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Видимая человеку область спектра простирается примерно от 400 до 800 нм (рис. 2.11).

Нагретые тела испускают свет потому, что это позволяет им избавиться от избытка энергии. Привычный нам дневной свет испускается поверхностью Солнца, разогретой до  $6000^\circ \text{C}$ .

Если кусок железа нагревать на сильном огне, он начинает светиться сначала темно-вишневым, а потом красным светом. Точно так же другие элементы в сильно разогретом состоянии могут испускать свет, который можно разложить на составляющие его волны с помощью спектрометра.

Такие спектры называются спектрами испускания. Спектр испускания водорода (рис. 2.12) оказался *не сплошным*, как у солнечного света, а *линейчатым*. Обнаруженное явление требовало объяснения, которое долгое время не могли найти.

Еще до опытов Резерфорда, когда о строении атома было известно мало, физики упорно искали ответ на вопрос: каким образом нагретое вещество испускает свет? Предполагалось, что свет возникает в результате колебаний групп атомов и частота этих колебаний как-то связана с частотой волны испускаемого света. Но как устроен атом и почему его колебания приводят к излучению? Эти (и не только эти) вопросы заставляли исследователей предлагать различные гипотезы строения атома.

Уже были получены первые экспериментальные данные о заряженных частицах — электроны и протоне. Разумеется, в тот

момент вряд ли кто-нибудь мог с уверенностью сказать, что эти частицы имеют отношение к строению атома, но открытие электрона и предположение о существовании протона уже позволяли выдвигать гипотезы о внутреннем устройстве атомов на основе этих «строительных деталей». Именно тогда появилась модель атома, которую предложил Дж. Дж. Томсон, а чуть позже — модель атома, предложенная Э. Резерфордом (см. рис. 2.3, а, б из § 2.2).

Опыты Резерфорда, о которых подробно рассказано в параграфе 2.2, произвели сильное впечатление на физиков того времени. Но если модель Томсона отвергалась в пользу модели Резерфорда, то возникал неразрешимый вопрос: почему электроны не падают на ядро? Если допустить, что в электронном облаке их удерживает центробежная сила, возникающая при быстром вращении вокруг ядра, то тогда возникает другое затруднение: электрический заряд, движущийся в магнитном поле ядра, неизбежно должен излучать энергию. Если бы атом постоянно излучал энергию, он бы не мог существовать. Классическая физика оказалась бессильной перед этой проблемой.

К счастью, существовало еще одно досадное затруднение классической физики, разрешение которого неожиданно помогло продвинуться в понимании строения атома. Классическая физика не могла объяснить, почему при нагревании физическое тело начинает светиться *не синим* или *фиолетовым*, а красным светом. С помощью излучения нагретое физическое тело избавляется от излишка энергии. Но наиболее эффективная, быстрая отдача энергии должна происходить с помощью коротковолновых световых волн, способных нести *много энергии!* В этом случае нагрываемый в горне кусок железа должен выглядеть фиолетовым или синим, но не красным! Наше Солнце — огромное, нагретое до высоких температур физическое тело, должно заливать Землю фиолетовым (и даже еще более коротковолновым) излучением. Разумеется, это резко противоречит тому, что мы наблюдаем.

Берлинский профессор Макс Планк в течение многих лет занимался этой проблемой. В конце концов он пришел к выводу, что единственный выход — это предположить, что излучение света веществом происходит *не непрерывно*, а отдельными «элементарными» *порциями* энергии, которые рождаются колеблющимися атомами. Такие «порции» световой энергии называются *квантами* энергии.

Непрерывное волновое излучение нагретого тела действительно должно было бы иметь малую (фиолетовую) длину волны, в то время как излучение того же количества энергии как бы «рядом картечи» из мелких порций энергии должно состоять

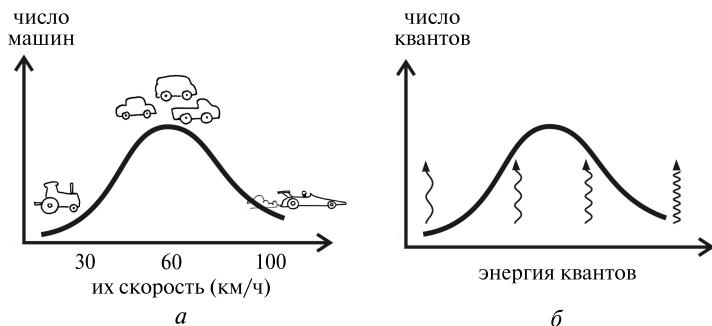


Рис. 2.13. График распределения машин в городе по скорости их движения: «лихачей» и «тихоходов» относительно мало, а основная масса водителей соблюдает обычный скоростной режим (а); аналогичный график для квантов света, рождаемых «быстрыми» и «медленными» атомами по гипотезе Планка (б)

(чисто статистически) из волн разной энергии, среди которых фиолетовые не обязательно в большинстве.

Можно привести такую аналогию. В некоем городе наступила небывалая жара, и все люди на различных видах транспорта устремились за город, на природу. Наиболее быстро все могли бы выехать на легковых машинах, которые развивают наибольшую скорость. Но кто-то едет на автобусе, кто-то на велосипеде, кто-то на электричке. Если построить график в координатах: «число машин — скорость машин», то выяснится, что очень быстроходных и очень тихоходных машин довольно мало, а основная масса людей передвигается за город не очень быстро, но и не очень медленно (рис. 2.13, а).

То же самое можно сказать об энергии, которая покидает нагретое тело в виде светового излучения (рис. 2.13, б). Поскольку в нагретом теле одинаково мало как «быстрых», так и «медленных» атомов, совершающих колебания, то излучаемый ими при каждом колебании свет содержит мало как коротко-, так и длинноволновых «порций» световой энергии. А основная масса энергии уносится из нагретого тела «порциями» света с электромагнитными волнами какой-то средней длины. Таким образом, тело испускает главным образом не фиолетовый, а, например, желтый свет.

Планк исходил из того, что свет испускается группами колеблющихся атомов (*впоследствии оказалось, что это не так*, но не помешало сделать правильный вывод о «порциях» световой энергии). Здесь важна идея не только о квантах энергии, но и об

атомах — «квантах» материи, без которых невозможно представить образование квантов энергии.

Итак, по мнению Планка, в нагретом веществе группы атомов, колеблющихся с очень высокими (и очень низкими) частотами, не могут составлять большинство (как не составляют большинство «лихачи» на дорогах), и основная масса порций энергии выделяется в области каких-то промежуточных, «средних» частот. Поэтому нагретый в горне металл (или раскаленная поверхность Солнца) при высоких температурах светятся белым (в белом есть кванты всех длин волн), но не фиолетовым светом.

Элементарная «порция» энергии  $\epsilon$  (эпсилон) связана с частотой электромагнитной световой волны, которая эту энергию несет, простым соотношением  $\epsilon = h\nu$ , где  $h$  — некоторая константа, необходимая уже для того, чтобы уравнивать размерности энергии  $E$  (джоуль) и частоты  $\nu$  (1/с). Вспомните формулу  $E = k\nu$ , полученную в нашем опыте с океанскими волнами на рисунке 2.10. Эта элементарная порция волновой энергии получила, как мы уже знаем, название *кванта*, а константа  $h$  называется *постоянной Планка*.

Сам Планк в 1900 году скромно называл свою гипотезу «математическим приемом» и «рабочим предположением». Он не скрывал, что был вынужден выдвинуть такую «странную» формальную гипотезу ради одного — чтобы любой ценой получился положительный результат. Это было нелегко сделать теоретик-классику, воспитанному на принципе «природа не делает скачков», в докторской диссертации которого за 20 лет до описываемых событий развивалась мысль о том, что атомистические взгляды на строение материи приводят к противоречиям.

В 1912 году на квантовую гипотезу обратил внимание датский физик Нильс Бор, который применил ее к модели атома Резерфорда и получил поразительные результаты в объяснении атомных спектров испускания водорода. Бор предположил, что электронный «рой» в модели Резерфорда не беспорядочен. Электроны в нем располагаются на строго определенных, постоянных орбитах (посмотрите рис. 2.3, в, § 2.2).

В модели Резерфорда электроны тоже двигались по орбитам, но эти орбиты могли быть спиралевидными. Двигаясь по спирали ближе или дальше к ядру, атом мог излучать или поглощать энергию. В этом случае спектры испускания атомов должны были быть похожими на непрерывный солнечный спектр, в то время как спектр испускания водорода оказался прерывистым, *линейчатым* (рис. 2.12).

Бор предложил считать аксиомой тот факт, что только на постоянных, стационарных орбитах электрон может существовать устойчиво, не падая на ядро. Объяснение этого феномена Бор

откладывал до лучших времен, предлагая посмотреть, как новая модель объясняет экспериментальные факты. Постулаты Бора можно сформулировать следующим образом:

1. В атоме существуют орбиты, находясь на которых электрон не излучает энергию. Эти орбиты называются стационарными.

2. Излучение происходит только при перескоке электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Теперь обратимся к экспериментальным фактам. Если сильно разогреть газ, как это происходит в водородной лампе, то атом поглощает часть энергии. При этом электрон скачком переходит с нижней стационарной орбиты (уровня, оболочки — это одно и то же) на более высокие стационарные орбиты (уровни, оболочки). Такой «возбужденный» атом не может долго существовать, и электрон возвращается («падает») на более низкую орбиту, выделяя при этом строго определенную порцию (квант) световой энергии (рис. 2.14). Поскольку орбит в атоме конечное число, в спектре испускаемого водородной лампой света наблюдаются не плавные переходы от одного цвета к другому, а лишь отдельные

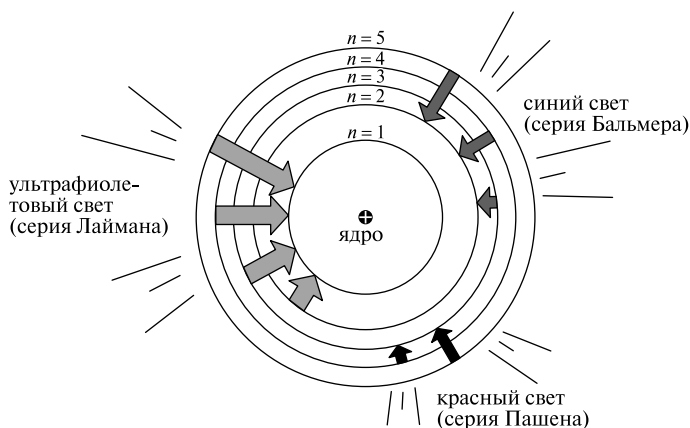


Рис. 2.14. Электронные переходы в атоме водорода: серия Лаймана (самое богатое энергией ультрафиолетовое излучение) возникает в результате переходов с уровней  $n = 5, 4, 3, 2$  в основное состояние ( $n = 1$ ). Серия Бальмера (видимый свет) возникает при переходах с уровней  $n = 5, 4, 3$  на уровень  $n = 2$ . Серия Пашена (красный свет) возникает в результате переходов с уровней  $n = 6, 5, 4$  на уровень  $n = 3$ . Серии линий в спектре водорода названы именами открывших их ученых. Происхождение спектральных линий впервые объяснил Н. Бор

линии на черном фоне (рис. 2.12) — это и есть линейчатый спектр. Число линий должно совпадать с числом электронных переходов между стационарными орбитами.

Например, переход электрона с одного из высоких уровней на второй уровень сопровождается выделением отдельных «порций» световой энергии — квантов света в видимой области. Переходы между близко расположенными уровнями дают менее энергичные кванты красного цвета. Наиболее энергичные (ультрафиолетовые) кванты выделяются при возврате электрона на ближайший к ядру первый уровень. Кванты одного вида сливаются вместе и наблюдаются в спектрометре в виде тонких линий.

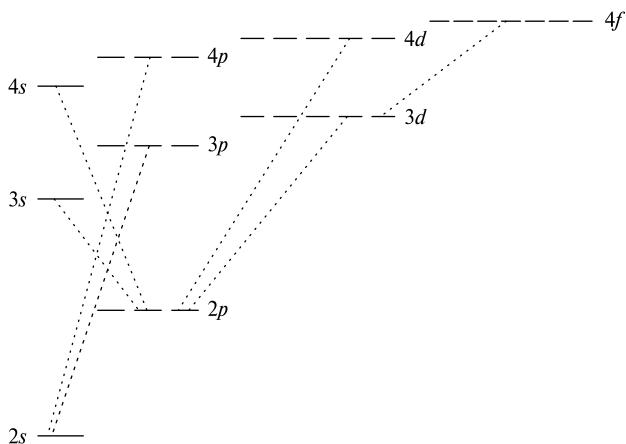
В атоме водорода только один электрон и его спектр испускания относительно прост. В спектрах испускания атомов других элементов число линий больше. Еще до появления модели Бора физики научились различать в таких спектрах близко расположенные линии, отличающиеся по внешнему виду. Одни из них (очень узкие) получили название «резких» (от *англ.* sharp). Наиболее яркие линии назвали «главными» (от *англ.* principle). Наблюдались более широкие линии — их назвали «размытыми» (*diffuse*). Еще один сорт линий имеет название «фундаментальных» (от *англ.* fundamental). По первым буквам английских названий говорили о наличии в спектрах испускания *s*-, *p*-, *d*- и *f*-линий. Применительно к модели Бора это означает, что в спектрах атомов более сложных, чем водород, постоянные электронные уровни могут состоять из нескольких близко расположенных подуровней:

- s*-подуровень назван по «резкой» (*sharp*) линии,
- p*-подуровень назван по «главной» (*principal*) линии,
- d*-подуровень назван по «диффузной», «размытой» (*diffuse*) линии,
- f*-подуровень назван по «фундаментальной» (*fundamental*) линии.

Сложное устройство уровней было показано на рисунке 2.6. Наличие подуровней объясняет происхождение в спектрах «резких» (*sharp*), «главных» (*principle*) и «размытых» (*diffuse*) линий. Более высокие уровни на рисунке не показаны.

С помощью спектров выяснилось, что первый уровень ( $n = 1$ ) не содержит каких-либо подуровней, кроме *s*. Второй уровень состоит из двух подуровней (*s* и *p*), третий уровень — из трех подуровней (*s*, *p*, и *d*) и т.д. Как мы видим, подуровни обозначаются по первым буквам английских названий соответствующих линий в спектрах. В дальнейшем более высокие подуровни стали обозначать, просто продолжая латинский алфавит: *g*-подуровень, *h*-подуровень и т.д.





*Рис. 2.15.* Диаграмма части энергетических уровней и подуровней атома лития. Уровень  $1s$  находится намного ниже уровня  $2s$  и не поместился в масштаб рисунка (из книги Дж. Кемпбела «Современная общая химия»)

На рисунке 2.15 показана диаграмма части энергетических переходов электронов в атоме лития, полученная из спектра испускания раскаленных паров этого металла.

Можно заметить, что на рисунке 2.15 некоторые подуровни изображены состоящими из нескольких одинаковых по энергии «полочек». Например,  $p$ -подуровни состоят из трех одинаковых по энергии частей,  $d$ -подуровни — из пяти,  $f$ -подуровни — из семи. Откуда это стало известно? Еще в 1896 году немецкий физик П. Зееман поместил в сильное магнитное поле устройство, аналогичное водородной лампе, но наполненное парами раскаленного натрия. Обнаружилось, что в магнитном поле число линий в спектрах испускания возрастает (эффект Зеемана). Аналогичное явление наблюдается и в сильном электрическом поле. Пока на электроны действуют только внутренние силы ядра, часть из них может находиться в состоянии с одинаковой энергией. Но когда появляется дополнительное, внешнее поле, эта энергия уже не может оставаться одинаковой. Анализ спектров Зеемана значительно позже привел физика-теоретика Вольфганга Паули к мысли о том, что на одной энергетической «полочке» может помещаться не больше двух электронов. А чтобы противостоять мощным силам отталкивания, такие электроны должны обладать разным *спином* (к этому свойству мы вернемся чуть позже). Получается,

что в атоме не может быть двух электронов в одинаковом состоянии. Этот вывод известен как принцип (или запрет) Паули.

Физические эксперименты позволяют определить заселенность электронами уровней и подуровней. Для этого надо измерять энергию ионизации атомов, то есть энергию отрыва от него электронов. Сначала измерить энергию, необходимую для удаления из атома первого электрона, затем второго, третьего и т.д. Оказалось, что во всех атомах есть электроны, для которых энергии ионизации близки. Например, для аргона (в его электронной оболочке 18 электронов) обнаруживаются *пять* таких групп с близкими энергиями ионизации. В них 2, 2, 6, 2 и 6 электронов. Но пять самых нижних энергетических уровней атома соответствуют подуровням  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$  и  $3p$  (это известно из спектров испускания). В таком случае  $s$ -подуровень должен состоять только из *одной* орбитали (на ней 2 электрона),  $p$ -подуровень — из *трех* орбиталей (там 6 электронов — по два на каждую орбиталь). Можно показать, что  $d$ -подуровень в обычных условиях (без внешнего поля) состоит из *пяти* орбиталей с одинаковой энергией, а  $f$ -подуровень — из *семи*.

Модель Бора постепенно уточнялась. Ученых она привлекала тем, что с ее помощью можно было делать довольно точные расчеты. Например, можно было вычислить энергию атома водорода в основном и возбужденном состояниях, определить его радиус, вычислить энергию ионизации и т.д. Для этих целей модель была снабжена ясным и понятным для многих исследователей математическим аппаратом, который разработали в основном сам Н. Бор и его последователь А. Зоммерфельд. Для проведения расчетов требовалось описывать состояние электрона в атоме, то есть указывать его точный «адрес» в электронной оболочке (точнее — в *модели* электронной оболочки) с помощью так называемых *квантовых чисел*. Мы уже знаем, что каждый электрон существует на каком-либо уровне (1, 2, 3, и т.д.). Этот уровень обозначается числом  $n$ , которое получило название *главного квантового числа*. Понятно, что число  $n$  может принимать только целые значения.

Поскольку уровням уже присвоено главное квантовое число  $n$ , для подуровней было введено *вспомогательное квантовое число*  $l$ . Если главное квантовое число  $n$  — это «адрес» уровня, то число  $l$  — «адрес» подуровня:

- $l = 0$  — это  $s$ -подуровень,
- $l = 1$  — это  $p$ -подуровень,
- $l = 2$  — это  $d$ -подуровень,
- $l = 3$  — это  $f$ -подуровень.

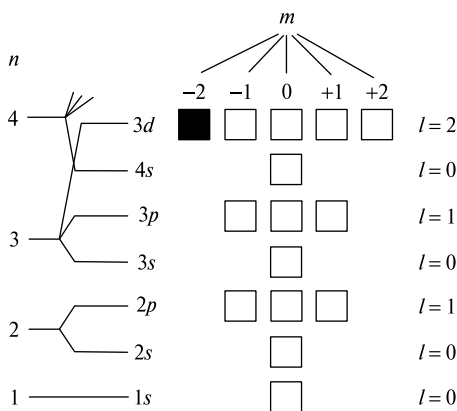


Рис. 2.16. Квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $m$  для описания электронных оболочек атомов

Давайте попробуем разобраться, почему были выбраны именно такие, а не иные значения  $l$  для разных подуровней. Для этого посмотрим на орбитальную диаграмму на рисунке 2.16.

Значения  $l$  тесно связаны с *числом орбиталей* на каждом подуровне. Например, в значении  $l = 2$  «скрыты» пять орбиталей  $d$ -подуровня:  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Значение  $l = 1$  дает три орбитали  $p$ -подуровня:  $-1, 0, +1$ . А при  $l = 0$  орбиталь на  $s$ -подуровне только одна. Нетрудно вычислить, что в значении  $l = 3$  «зашифрованы» семь орбиталей  $f$ -подуровня:  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

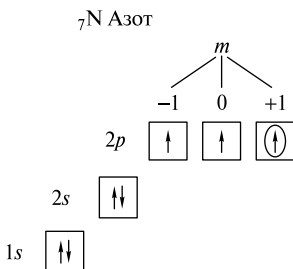
Далее требовалось обозначить «адреса» орбиталей на каждом подуровне. Поскольку орбитали атома становятся «видны» только в *магнитном* поле, очередное квантовое число, записывающее «адрес» орбитали в атоме, назвали *магнитным квантовым числом*  $m$ . Это квантовое число принимает значения от  $-l$  до  $+l$ , то есть имеет ровно столько значений, сколько орбиталей существует на каждом подуровне.

Давайте с помощью уже известных нам трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  запишем «адрес» орбитали, которая на рисунке 2.16 выделена черным. Потом мы сможем этим же способом записывать «адреса» любых других орбиталей и находящихся на них электронов.

Выделенная орбиталь находится на третьем уровне: следовательно, ее *главное квантовое число*  $n = 3$ . Эта орбиталь находится на  $d$ -подуровне: следовательно, ее *вспомогательное квантовое число*  $l = 2$ . Наконец, для этой орбитали *магнитное квантовое число*  $m = -2$ . Итак, «адрес» выделенной орбитали:  $n = 3, l = 2, m = -2$ .

Последнее квантовое число, которое потребовалось для описания электрона в атоме, называется *спиновым квантовым числом*  $s$ . Спин (по-английски — веретено) можно представить как вращение заряда электрона вокруг собственной оси — по часовой стрелке и против часовой стрелки. Спиновое квантовое число может принимать, следовательно, только два значения, и в квантовой механике они приняты такими:  $s = +1/2$  и  $s = -1/2$ . В современной *волновой модели* строения атома (о ней — в конце этого параграфа) уже затруднительно рассматривать электрон как вращающуюся частицу конечных размеров. Следует признать, что прежняя трактовка спина в значительной мере утратила смысл. Спин связан с движением заряда *внутри* самого электрона и не зависит от перемещения электрона в трехмерном пространстве. Здесь нам важно понимать, что существует некое фундаментальное различие между электронами (спин электрона), которое позволяет им существовать на одной орбитали в состоянии с одинаковой энергией, несмотря на сильнейшее отталкивание одноименных зарядов этих электронов.

В качестве примера давайте запишем полный набор квантовых чисел для электрона, обведенного кружком в орбитальной диаграмме атома азота.



Этот электрон характеризуется набором квантовых чисел:  $n = 2$  (находится на втором уровне),  $l = 1$  (находится на  $p$ -подуровне),  $m = +1$  (находится на последней из трех одинаковых  $p$ -орбиталей),  $s = +1/2$  (этот электрон заселился первым на данную  $p$ -орбиталь).

Договоримся, что электрон, обозначенный стрелкой вверх, мы будем считать имеющим спиновое число  $+1/2$ , а стрелкой вниз, соответственно,  $-1/2$  (но это только наше допущение — ведь можно было бы договориться и об обратном). Просто условимся, что среди всех электронов в природе половина имеет положительный спин, а другая половина — отрицательный.

Можно решить и обратную задачу — определить элемент по набору квантовых чисел его внешних электронов. Допустим, по-

следним электронную оболочку некоего элемента заселяет электрон с набором квантовых чисел:

$$n = 3, l = 2, m = -2, s = +1/2.$$

Какой это элемент? Какова его полная электронная формула? Решение заключается в том, что данный электрон находится на третьем уровне ( $n = 3$ ), причем на  $d$ -подуровне ( $l = 2$ ). Полезно нарисовать все пять  $d$ -орбиталей и расположить над ними значения магнитного квантового числа  $m$  от  $-2$  до  $+2$ . У нас это уже сделано на рис. 2.16, причем нужная орбиталь ( $m = -2$ ) выделена темным. Расположив на ней единственный электрон (стрелка вверх, так как  $s = +1/2$ ) и зная, что он последний, мы приходим к выводу, что остальные  $d$ -орбитали пусты. Теперь мы уже можем записать сокращенную электронную формулу элемента:  $\dots 3d^1$ . Этот элемент легко найти в Периодической таблице — это скандий  ${}_{21}\text{Sc}$ . Если вы еще не совсем уверенно обращаетесь с Периодической таблицей, то можно заполнить электронами на рисунке 2.16 все нижние уровни и подуровни вплоть до первой  $3d$ -орбитали, поместив на нее единственный  $d$ -электрон. Всего на орбитальной диаграмме элемента поместится ровно 21 электрон (проверьте!), следовательно, в его ядре 21 протон и его порядковый номер в таблице Менделеева тоже 21 (Sc). Орбитальная диаграмма помогает записать и полную электронную формулу для скандия:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

Как мы видим, каждый электрон в атоме имеет свой собственный «адрес», записанный набором из четырех квантовых чисел. Например, если два электрона находятся на одном и том же уровне (имеют одинаковое число  $n$ ), и даже на одном подуровне (например,  $p$ -подуровне), то они обязательно расположатся на разных орбиталях — то есть будут отличаться числом  $m$ . А если орбитали уже полностью заполнены, то два находящихся на них электрона обязательно должны отличаться друг от друга спиновым квантовым числом  $s$ . Таким образом, теперь мы можем дать более строгую формулировку *принципа*, или *запрета Паули*:

***Никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором всех четырех квантовых чисел  $n, l, m, s$ .***

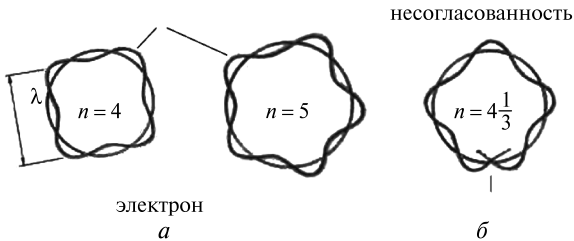
Внимательный читатель мог заметить, что на рисунке 2.15, показывающем электронные переходы в атоме лития, порядок заполнения уровней и подуровней вполне логичный:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, \dots$  Как показали спектры испускания, это характерно только для атомов с небольшим числом электронов. Как мы уже рассказывали, об этом редко вспоминают, потому что у

самых легких элементов на третьем и четвертом уровнях вообще нет электронов. С увеличением числа электронов в атоме подуровень  $4s$  начинает заполняться раньше, чем  $3d$ . А на более высоких уровнях такие «нарушения» становятся правилом. Можно воспользоваться уже освоенными нами квантовыми числами для того, чтобы уметь воспроизводить ряд заполнения электронами уровней и подуровней большинства атомов ( $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ \dots$ ) с помощью *правила Клечковского*:

*Энергия уровней и подуровней возрастает в порядке увеличения суммы  $n + l$ , а при одном и том же значении этой суммы ниже располагаются уровни с меньшим  $n$ .*

Но на практике гораздо легче не мучиться со сложением квантовых чисел, а использовать для реконструкции этого ряда длинную форму Периодической таблицы (посмотрите рис. 4.4 в § 4.3), мы еще вернемся к этой теме в главе 4.

В модели Бора электрон рассматривался как частица. Его положение в пространстве, орбита и скорость описывались теми же методами, которые используются при вычислении траекторий планет. Но для космических тел не бывает «разрешенных» и «не-разрешенных» орбит, а в атоме Бора могли быть только разрешенные (стационарные) орбиты. Находясь на этих орбитах, электрон почему-то не излучает энергию при движении вокруг заряженного ядра. Эта устойчивость электрона на стационарных орбитах так и оставалась необъяснимой.



*Рис. 2.17.* Разрешенные (а) и неразрешенные (б) стоячие волны электрона на боровских орбитах. Стоячие волны на круговой орбите могут существовать только при условии, что длина орбиты равна целому числу длин волн. В случае (б) это условие не соблюдается и волна гасит сама себя. Такая модель наглядно показывает, что квантовое число  $n$  может быть только целым

В 20-х годах прошлого века французский физик Л. де Бройль выдвинул гипотезу о том, что электрон обладает свойствами не только частицы, но и волны. Впоследствии это удалось подтвердить экспериментально. Гипотеза де Бройля позволила изящно объяснить, почему электрон в атоме может существовать только на стационарных орбитах. Стационарными орбитами в атоме могут быть только такие орбиты, в которые укладывается целое число длин волн электрона. Такая волна называется «стоячей» (рис. 2.17).

Появление гипотезы де Бройля открыло принципиальную возможность описывать электрон в атоме уже не как частицу, а как волну. Это в 1926 году сделал австрийский физик Э. Шредингер. Он применил к электрону в атоме математический аппарат, описывающий движение волны в трехмерном пространстве. Такое движение описывается математической функцией (ее называют «пси»-функцией), в которую входят координаты трехмерного пространства  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Оказалось, что квадрат этой функции описывает уже не движение волны, а *вероятность* обнаружить эту волну в точке пространства с координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Так появилась возможность рассчитывать вероятность нахождения электрона-волны в разных точках пространства вокруг ядра.

Результаты решения уравнения Шредингера для атома водорода обычно приводятся в виде уже знакомых нам «электронных облаков»: сферические  $s$ -облака ( $s$ -орбитали), гантелеобразные  $p$ -облака ( $p$ -орбитали) и т. д.

На рисунке 2.18 мы видим изображение  $s$ - и  $p$ -орбиталей 2-го уровня, причем  $p$ -орбитали «пронизывают»  $s$ -орбиталь. Но разве могут области существования разных электронов пересекаться? Как может  $p$ -электрон существовать «внутри»  $s$ -электрона и может ли  $1s$ -электрон находиться «внутри»  $2s$ -электрона? Дело в том, что до сих пор не удается решить уравнение Шредингера для атомов с *двумя* и более электронами, поэтому мы вынуждены пользоваться результатами расчетов для *одноэлектронных* атомов — атома водорода, ионов  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  и т. д. В этих системах электрон находится *либо* на  $s$ -орбитали, *либо* на  $p$ -орбиталях и

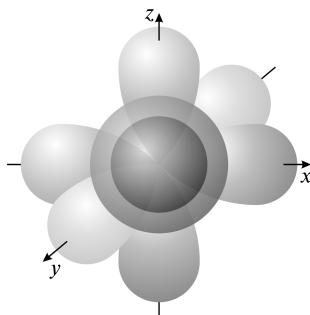


Рис. 2.18. Электронные «облака» внешней электронной оболочки атома азота как результат решения уравнения Шредингера для одноэлектронных атомов

никогда не встречается ситуация с одновременным нахождением нескольких электронов на разных орбиталях. Таким образом, для описания многоэлектронных атомов приходится применять *одноэлектронное приближение* волновой модели, не учитывающее взаимное влияние электронов. Это вынужденный и одновременно смелый шаг. Впрочем, он оказался оправданным — модель хорошо «работает» не только при описании свойств многоэлектронных атомов, но и в теории химической связи. Именно такое представление атомных орбиталей весьма пригодится вам при изучении органической химии — для описания электронного строения органических соединений и объяснения их химических свойств.

Но можно ли считать электрон исключительно волной? Разумеется, нет. Термин «корпускулярно-волновой дуализм» предполагает обязательное наличие у объекта (электрона) как свойств частицы, так и свойств волны. Интересно об этом рассуждали крупнейшие физики, стоявшие у истоков квантовой механики. Вот, например, выдержка из воспоминаний нобелевского лауреата В. Гейзенберга: «... Электрон всегда рисовался моему воображению в виде маленькой сферы. Я, бывало, говорил только одно: «Иногда, конечно, можно с пользой назвать его волной, но это не более чем способ разговора, а физическая реальность тут ни при чем». Характерно мнение другого замечательного физика — А. Зоммерфельда, высказанное в лекции «Современное состояние атомной физики» в Гамбургском университете в феврале 1927 года: «... В трехмерном пространстве электрон нельзя локализовать. Это подчеркивает Гейзенберг, а Шредингер иллюстрирует это, «размазывая» заряд электрона в сплошную пространственную массу. Лично я не верю в этот размазанный, растекающийся электрон уже потому, что вне атома электроны-корпускулы, обладающие большой скоростью, с несомненностью могут быть установлены экспериментом. С другой стороны, неоспоримый факт, что сплошные плотности Шредингера при расчете физических и химических действий атома оказывают неоценимую помощь и в этом смысле реальны в большей степени, нежели точно локализованный электрон старой теории».

Нам необходимо понимать, что изображения орбиталей волновой модели — это не внешний вид электронов в атоме, а области *вероятности* найти  $s$ -,  $p$ - или какой-либо другой электрон в пространстве вокруг ядра. Для того чтобы такие области имели не слишком размытые границы, на рисунках показывают области с 95%-ной вероятностью обнаружить здесь электрон. Надо также помнить, что это области вероятности, рассчитанные в рамках *данной модели* атома. Поэтому, когда вы читаете в учебнике, что



вспомогательное (оно же орбитальное, по-бочное, азимутальное) квантовое число  $l$  определяет форму электронного облака, то должны при этом понимать, что такое облако — не более чем абстрактное математическое построение в рамках волновой модели атома. Например, сейчас уже мало кто вспоминает, что в модели Бора—Зоммерфельда квантовое число  $l$  «заставляло»  $s$ -электроны двигаться по наиболее вытянутым, эллиптическим орбитам, в то время как орбиты  $p$ - и  $d$ -электронов оказывались близкими к круговым.

Модель Бора—Зоммерфельда очень красива и до сих пор используется художниками для создания символики, отражающей достижения современной науки и техники. Посмотрите на герб города Курчатова в Курской области, где построена крупная атомная электростанция (рис. 2.19). Атом на гербе изображен в виде «устаревшей» модели Бора—Зоммерфельда. Интересно, знал ли эту подробность художник, создававший герб?

Следует все же помнить, что термин «орбита» (из модели Бора) в волновой модели теперь полностью уступил место термину «орбиталь». *Орбиталь* имеет чисто вероятностный смысл, и ее просят не путать с орбитой, то есть траекторией движения электрона.

В этом параграфе были упомянуты три важные составляющие современной электронной модели атома: *принцип минимума энергии*, *правило Гунда*, *запрет Паули*. Вместе с четырьмя *квантовыми числами* они позволяют описывать электронную оболочку атома элемента исходя лишь из порядкового номера этого элемента в таблице Менделеева.

Не следует относиться к построениям квантовой теории как к окончательной, не подлежащей сомнению истине. Квантовая теория — это лишь *модель* такого сложного природного явления, каким является атом. Квантовая модель удобна тем, что позволяет *предсказывать* многие, даже еще не открытые свойства различных элементов. В этом ее преимущество перед многими предшествующими теориями строения материи.

В следующих главах мы будем пользоваться современной электронной моделью атома для объяснения таких сложных явлений, как возникновение химической связи, образование молекул, их пространственная форма, существование ионов и т. д. Мы также сможем предсказывать многие химические свойства элементов и их соединений. Наконец, мы объясним периодический

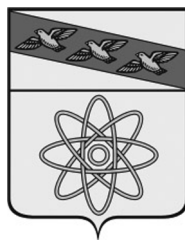


Рис. 2.19. Герб города Курчатова

закон Д.И. Менделеева и увидим, насколько гармонично он сочетается с современной моделью атома, хотя был сформулирован в то время, когда Планк, Резерфорд и Бор еще не начинали свою работу.

## Задачи

**2.26.** Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде:  $\dots 5p^3$ . Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для «последнего» электрона на внешнем электронном уровне<sup>1</sup>.

**2.27.** Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде:  $\dots 3d^8$ . Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для 8-го электрона на  $d$ -подуровне<sup>1</sup>.

**2.28.** Напишите полную электронную формулу элемента церия  ${}_{58}\text{Ce}$ .

**2.29.** Напишите полную электронную формулу и нарисуйте орбитальную диаграмму для элемента  ${}_{19}\text{K}$ . Запишите набор квантовых чисел для последнего (наиболее далекого от ядра) электрона этого элемента<sup>1</sup>.

**2.30**<sup>1</sup>. В каком элементе при его образовании из субатомных частиц последним свое место в электронной оболочке займет электрон с таким набором квантовых чисел:

$$n = 3, l = 2, m = -1, s = \frac{1}{2}?$$

Напишите полную электронную формулу для этого элемента.

**2.31**<sup>1</sup>. Для какого элемента «последним» в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел:

$$n = 4, l = 1, m = -1, s = -\frac{1}{2}?$$

Напишите полную электронную формулу для этого элемента. Сколько у него неспаренных электронов?

---

<sup>1</sup> Примечание к задачам на квантовые числа. Напомним, что в таких задачах существует определенная условность — мы полагаем, что самый первый электрон, начинающий заселять электронное облако в любом атоме, имеет спин  $s = +\frac{1}{2}$ . На самом деле для электронов со спином  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$  это равновероятно. Так, при образовании атомов водорода в недрах звезд все они имеют электронную оболочку  $1s^1$ , но 50 % атомов водорода имеют электроны с  $s = +\frac{1}{2}$ , и 50 % — электроны с  $s = -\frac{1}{2}$ . Приведенные здесь задачи предлагается решить в рамках введенной нами условности.

2.32<sup>1</sup>. Для какого элемента «последним» в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел:

$$n = 2, l = 1, m = 0, s = -\frac{1}{2}?$$

Напишите полную электронную формулу. Почему этот элемент не может быть благородным? Какой подуровень не заполнен по сравнению с ближайшим благородным элементом? Какой благородный элемент ближайший по электронному строению?

2.33. Назовите элементы и укажите число неспаренных электронов в атомах, имеющих следующие электронные конфигурации:

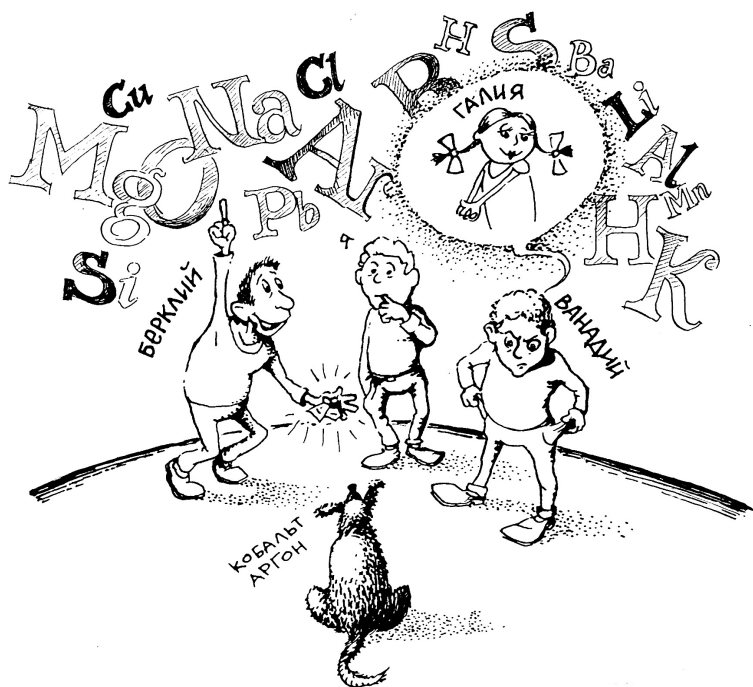
- а)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ;
- б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ;
- в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ .

## § 2.8. «Элементарная» история

Изучение химии не только в школе, но и в университете начинается с понятий «атом» и «элемент». Всем начинающим химикам приходится заучивать названия элементов. Кому-то это занятие может показаться скучным, но только не студентам. Любое скучное занятие они могут сделать веселым и даже озорным. Студенты Ростовского университета однажды придумали сказку, в которой вместо привычных слов использовались названия химических элементов. В студенческом фольклоре эта сказка имеет несколько вариантов. Здесь мы приводим только один из них. А впервые читатели узнали об этой сказке из журнала «Химия и жизнь» в 1989 году. В этом журнале вообще много интересного не только для взрослых, но и для юных естествоиспытателей. Итак:

Зашли мы как-то с *Берклием* к *Ванадию* на его *Фермий*. Сидим, скучаем, на душе *Сера*. Тут *Берклий* нам вдруг и *Скандий*: «А не сходить ли нам в *Цирконий*?» А надо сказать, что от нас неподалеку как раз *Цирконий* остановился проездом то ли из *Тулия в Самарий*, то ли из *Франция в Америций*, а может быть, даже из *Индия в Европий*.

Мы говорим: «Ну ты, *Берклий*, *Титан*!» Стали считать *Рубидии*. Как раз на три билета хватило. Тут *Ванадий* и говорит: «А я *Неодим*, я с *Галлий*». А *Берклий* ему: «Раз



Неодим, давай еще Рубидий» — и нам под Марганец. А Ванадий, известный Плутоний, давай Антимоний разводите: «У меня, мол, одна Медь Астат, Аргентум весь кончился».

Я говорю: «Может, ну ее, Галлий — вредная она, как Мышьяк!» А Ванадий ни в какую — прямо Кремний! Впился в нас, как Бор. Тогда я, как самый Актиний, у него Иттербий: «Платина, — говорю, — и все тут!» С большим трудом Палладий.

«А кто за билетами-то пойдет? — говорит Ванадий — Я вчера с Дубния упал, совсем Хром...» Тогда Берклий с Бериллий наши Рубидии, сунул их в карман и побежал. А Ванадий Радон, как Торий — давай звонить своей Галлий и что-то ей там про Индий за Литий.

Вдруг из окна слышим: «Аурум, Аурум!» Я говорю: «Никак Берклий?» А Ванадий: «Нет, Неон». Гадолиний мы, Гадолиний, кто бы это был. Слышим опять: «Аурум, Аурум!»

Вышли мы во двор и видим — по двору *Берклий* кругами бегают, а за ним соседский *Кобальт Аргон* и *Гафний*, *Гафний* на него. Догнал он *Берклия*, да как *Уксус* его сзади за карман, где наши *Рубидии* лежат! Наш *Берклий* парень *Железо*, не уступает: «*Сурьма*, — кричит, — *Свинец*, *Празеодим* проклятый!» А тот знай его *Тербий*.

Тут *Берклий* совсем *Лютеций* стал. Руками машет, орет: «Кто мне брюки *Лантан* будет?» Ну, думаю, все — сейчас *Берклий Гольмий* останется. Подбегаем мы и видим — *Рубидии*-то наши уже у *Кобальта* во *Ртуть*! Я к нему: «*Аргончик*, — говорю, — скажи *Гафний*, ну, скажи!» А он только сквозь зубы *Цезий*: р-р-р...

Вдруг *Ванадий Станнум* на четвереньки да как рявкнет: «*Гафний!!!*» От неожиданности *Аргон* наши *Рубидии* проглотил и бегом со двора. Я — за ним: «*Полоний*, кричу, *Рубидии* на место!» А *Ванадий* грустно так говорит: «Что он тебе, *Родий* их, что ли?»

*Плюмбум* мы на вредного *Кобальта* и ушли. Вот так мы *Цирконий* посмотрели, не выходя со двора. Чтобы мы еще когда-нибудь *Берклия* за чем-нибудь послали — ни *Никель*!

## Задачи к главе 2

**2.34.** Все химические термины, использованные в сказке, обозначают вещества, являющиеся *элементами*. Кроме одного, которое является не элементом, а сложным веществом. Найдите его.

**2.35.** В сказке используются либо русские, либо латинские названия элементов. Исключение составляют два элемента: название одного из них встречается в русском и в латинском варианте, а другого — в русском и английском. Какие это элементы?

### *Глава 3*

## **ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

### **§ 3.1. Разновидности химических связей**

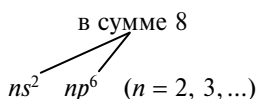
Стремление к состоянию с наименьшей энергией является общим свойством материи. Вы наверняка знаете о горных снежных лавинах и камнепадах. Их энергия настолько велика, что может сметать с лица земли мосты, дома и другие крупные и прочные сооружения. Причина этого грозного явления природы в том, что масса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

Атомы образуют между собой связи по той же причине: суммарная энергия соединившихся атомов меньше, чем энергия тех же атомов в свободном состоянии. Это очень счастлирое для нас с вами обстоятельство — ведь если бы при соединении атомов в молекулы не происходил выигрыш в энергии, то Вселенную заполняли бы только атомы элементов, а появление простых и сложных молекул, необходимых для существования жизни, было бы невозможно.

Однако атомы не могут связываться друг с другом произвольно. Каждый атом способен связываться с конкрет-

ным количеством других атомов, причем связанные атомы располагаются в пространстве строго определенным образом. Причину этих ограничений следует искать в свойствах электронных оболочек атомов, а точнее — в свойствах *внешних* электронных оболочек, которыми атомы взаимодействуют друг с другом.

Завершенная внешняя электронная оболочка обладает меньшей (т. е. более выгодной для атома) энергией, чем незавершенная. По правилу октета, которое приведено в параграфе 3.2, завершенная оболочка содержит восемь электронов:



Таковы внешние электронные оболочки атомов благородных газов, за исключением гелия ( $n = 1$ ), у которого завершенная оболочка состоит из двух  $s$ -электронов ( $1s^2$ ) просто потому, что  $p$ -подуровня на первом уровне нет.

***Внешние оболочки всех элементов, кроме благородных газов, являются НЕЗАВЕРШЕННЫМИ, и в процессе химического взаимодействия они по возможности ЗАВЕРШАЮТСЯ.***

Чтобы такое «завершение» могло произойти, атомы должны либо передать электроны друг другу, либо предоставить их в общее пользование. Это заставляет атомы находиться рядом друг с другом, то есть быть связанными химической связью.

Существует несколько терминов для обозначения разновидностей химической связи: *ковалентная, полярная ковалентная, ионная, металлическая, донорно-акцепторная, водородная* и некоторые другие. Однако, как мы увидим, все способы связывания частиц вещества между собой имеют общую природу — это предоставление собственных электронов в общее пользование (более строго — *обобществление* электронов), которое часто дополняется электростатическим взаимодействием между разноименными зарядами, возникающими при переходах электронов. Иногда

силы притяжения между отдельными частицами могут быть и чисто электростатическими. Это не только притяжение между ионами, но и различные межмолекулярные взаимодействия.

Давайте начиная со следующего параграфа последовательно разберемся в основных разновидностях химических связей, не забывая при этом об их общей электронной природе.

### § 3.2. Ковалентная связь.

#### Понятие о полярной ковалентной и ионной связи

В слове «ковалентная» приставка «ко-» означает «совместное участие». А «валента» в переводе на русский — сила, способность. В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами.

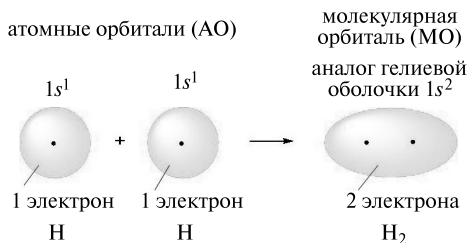
При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны как бы в общую «копилку» — *молекулярную орбиталь*, которая формируется из атомных оболочек отдельных атомов. Эта новая оболочка содержит по возможности *завершенное* число электронов и заменяет атомам их собственные незавершенные атомные оболочки.

Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода (рис. 3.1). Этот процесс уже является типичной *химической реакцией*, потому что из одного вещества (атомарного водорода) образуется другое — молекулярный водород. Внешним признаком энергетической выгодности этого процесса является выделение большого количества теплоты.

Когда электронные оболочки двух атомов водорода сближаются и образуют новую, теперь уже *молекулярную* электронную оболочку (рис. 3.1), эта новая оболочка подобна *завершенной* электронной оболочке атома благородного газа гелия ( $1s^2$ ).

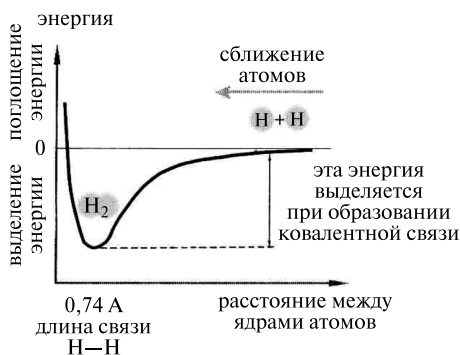
Завершенные оболочки, как мы помним, устойчивее незавершенных. Таким образом, суммарная энергия новой системы — молекулы водорода — оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты.





*Рис. 3.1.* Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода. Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона «обслуживают» ядра независимо от того, «свое» это ядро или «чужое»

Минимум энергии молекулы отвечает определенному расстоянию между ядрами атомов водорода (рис. 3.2). Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает мощное отталкивание между одноименно заряженными ядрами атомов и общая энергия системы начинает быстро возрастать. Это невыгодно системе, поэтому длина связи представляет собой строго определенное, равновесное значение. Для молекулы водорода



*Рис. 3.2.* Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода

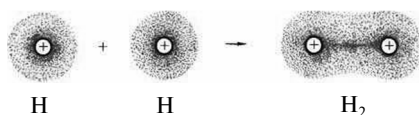


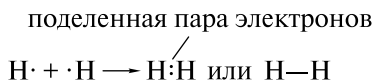
Рис. 3.3. Другой способ изображения атомных и молекулярной орбиталей: густота точек отражает «электронную плотность», то есть вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства около ядер атомов водорода. Видно, что значительная электронная плотность сосредоточена в пространстве между двумя ядрами в молекуле водорода

равновесная длина химической связи составляет 0,74 ангстрема ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), как это видно на рисунке 3.2.

В образовавшейся системе из двух водородных атомов каждое ядро обслуживается двумя электронами. В новой (молекулярной) оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее принадлежал тому или другому атому. Принято говорить, что электроны *обобществлены*.

Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между атомами (это показано на рис. 3.3). Именно эту область повышенной электронной плотности между ядрами и называют *ковалентной связью*.

На рисунках 3.1 и 3.3 вы видите очень детальное изображение ковалентной связи. На практике используют более простые способы. Например, американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон. В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:

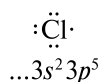


Оказалось, что формулы Льюиса имеют глубокий химический смысл. Мы видим, что связь между атомами водорода обозначается парой электронов. Как предположил Льюис, именно *пара электронов* позволяет образовать ко-

валентную связь. Впоследствии это предположение подтвердилось квантовой теорией.

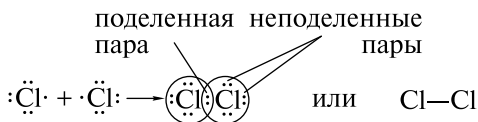
**Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар.**

Рассмотрим связывание двух атомов хлора  ${}_{17}\text{Cl}$  (заряд ядра  $Z = 17$ ) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных оболочек хлора. Для этого запишем формулу Льюиса для атома хлора и конфигурацию его внешней электронной оболочки:



На внешнем электронном уровне хлора содержится  $s^2 + p^5 = 7$  электронов. Поскольку электроны нижних уровней не принимают участия в химическом взаимодействии, точками мы обозначили только электроны *внешнего*, третьего уровня. Эти внешние электроны (7 штук) можно расположить в виде трех электронных пар и одного неспаренного электрона.

После объединения атомов в молекулу из двух неспаренных электронов атомов получается новая электронная пара:



При этом каждый из атомов хлора оказывается в окружении октета электронов. В этом легко убедиться, если обвести кружком любой из атомов хлора.

Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*. Остальные пары электронов называются *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.

Льюис не только предложил теорию ковалентной связи, но и первым сформулировал правило октета-дублета, которым мы уже пользовались в прошлой главе для объясне-

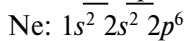
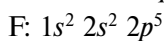
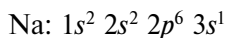
ния устойчивости атомов и ионов. Это правило применительно к химическим связям можно сформулировать так:

*Атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершённой электронной конфигурации атомов благородных элементов.*

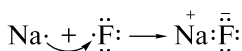
Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели «завершённую» молекулярную оболочку, подобную завершённой электронной оболочке атома благородного газа гелия ( $1s^2$ ). Атомы хлора в молекуле приобрели молекулярную оболочку, похожую на завершённую оболочку атома аргона ( $\dots 3s^2 3p^6$ ).

Познакомимся теперь с ионной связью. Как ни удивительно, она ничем принципиально не отличается от ковалентной связи. Движущей силой ее образования является все то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая «октетная» оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает только между атомами разного вида.

Рассмотрим конкретный пример: реакцию между атомами натрия ( $Z = 11$ ) и фтора ( $Z = 9$ ). При образовании связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ( $Z = 10$ ). Для того чтобы убедиться в этом, надо записать электронные формулы всех трех элементов:



В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации *внешних* уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:



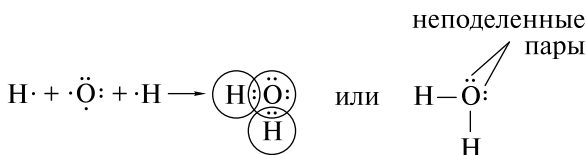
Натрий, отдав фтору свой  $3s^1$ -электрон, становится ионом  $\text{Na}^+$  и остается с заполненной  $2s^2 2p^6$  оболочкой, что

отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием. Теперь это ион F<sup>-</sup>. Разумеется, при этом ионы F<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> продолжают оставаться все теми же элементами фтором и натрием, потому что никакие электронные переходы не могут изменить природу элемента — число протонов в его ядре.

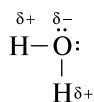
Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле Na<sup>+</sup>:F<sup>-</sup> добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая продолжает играть заметную роль и в ионных соединениях.

*Полярная ковалентная связь* занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью. Так же как и ионная, она может возникнуть между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной. Это происходит тогда, когда атомам энергетически невыгодно далеко «отпускать» свои собственные электроны, отданные в общую «копилку» — молекулярную орбиталь. Если электроны слишком далеко сдвинутся к одному из атомов, молекулярная орбиталь перестанет быть похожей на «октетную». В то же время у разных атомов разные донорные и акцепторные свойства, поэтому связывающая электронная пара не располагается точно посередине между ядрами, как в ковалентной связи.

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



Оказывается, для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Однако природа такова, что акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода (о причинах этого чуть позже). Поэтому связывающие электронные пары в формуле Льюиса для воды слегка смещены к ядру атома кислорода. Связь в молекуле воды — полярная ковалентная, а на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды (такие заряды обозначают греческой буквой  $\delta$ ):



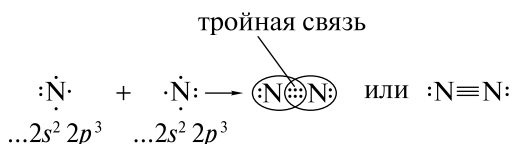
О том, как предсказать акцепторные свойства атомов и где проходит «граница» между полярной ковалентной и ионной связью, мы поговорим в параграфе 3.4.

По теории Льюиса и правилу октета, связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и *двумя* и даже *тремя* поделенными парами, если этого требует правило октета. Такие связи называются *двойными* и *тройными*. Например, только что рассмотренный нами кислород может образовывать двухатомную молекулу с октетом электронов у каждого атома только тогда, когда между атомами помещаются две поделенные пары:



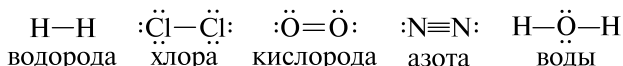
В специальной главе, посвященной элементу кислороду, мы еще раз вернемся к вопросу о том, как правильно изображать связь в его молекуле (см. § 6.1). А пока, в первом приближении, можно остановиться на приведенной выше формуле с двойной связью.

Атомы азота (...2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> на последней оболочке) также связываются в двухатомную молекулу, но для организации октета электронов им требуется расположить между собой уже три поделенные пары:



В настоящее время принято изображать электронные пары (то есть химические связи) между атомами *черточками*. Каждая черточка — это поделенная пара электронов. В этом случае уже знакомые нам молекулы выглядят так:

Структурные формулы молекул



Формулы с черточками между атомами называются *структурными формулами*. Чаще в структурных формулах не изображают неподеленные пары электронов, но в ряде случаев (мы столкнемся с ними при обсуждении донорно-акцепторных связей) неподеленные пары играют важную роль.

Структурные формулы очень хороши для изображения молекул: они четко показывают — как атомы связаны между собой, в каком порядке, какими связями.

***Связывающая пара электронов в формулах Льюиса — то же самое, что одна черточка в структурных формулах.***

Двойные и тройные связи имеют общее название — *кратные* связи. О молекуле азота говорят, что она имеет

Таблица 3.1

**Длины и прочности связей между атомами азота  
в различных соединениях**

Связь	Длина связи в ангстремах 1 Å = 10 <sup>-8</sup> см	Прочность связи в кДж на одинаковое число молекул
Простая N—N	1,45	58,5
Двойная N=N	1,25	456
Тройная N≡N	1,098	945

*порядок связи*, равный трем. В молекуле кислорода порядок связи равен двум. Порядок связи в молекулах водорода и хлора — один. У водорода и хлора уже не кратная, а простая связь.

Рассмотрим данные по длинам и прочностям связей между атомами азота в различных его соединениях. В таблице 3.1 длины связей приведены в специальных единицах — ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ). Относительную прочность связей можно оценить по энергии, которая необходима для разрыва связей между атомами азота в разных соединениях. Эта энергия дается для одинакового числа молекул таких соединений.

***Порядок связи — это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается.***

***Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь.***

## **Задачи**

**3.1.** Исходя из строения атомов  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_1\text{H}$  и правила октета составьте формулу Льюиса для соединения этих двух элементов, в составе которого один атом углерода. Нарисуйте для него структурную формулу.

**3.2.** Напишите (с указанием величины и знака заряда) символы ионов натрия, кислорода, фтора, магния, алюминия, электронные оболочки которых такие же, как у благородного газа неона.

**3.3.** Напишите электронные формулы внешних электронных уровней атомов  ${}_{13}\text{Al}$  и  ${}_{17}\text{Cl}$ . Один атом алюминия и три атома хлора дают соединение, в котором атомы этих элементов приобретают завершённые оболочки инертных газов. Какие это инертные газы? Напишите формулу Льюиса соединения между алюминием и хлором. Нарисуйте для него структурную формулу.

**3.4.** Составьте формулу Льюиса для соединения, включающего один атом  ${}_{20}\text{Ca}$  и два атома  ${}_9\text{F}$ . Сколько связывающих (поделенных) и несвязывающих (неподеленных) электронных пар в этом соединении? Какова его структурная формула?



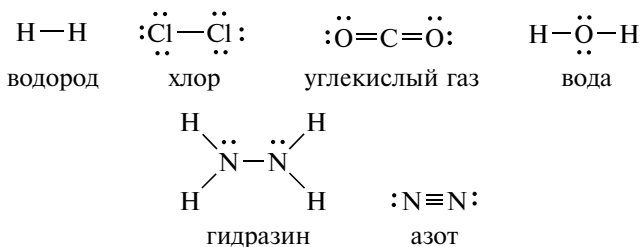
**3.5.** Исходя из электронного строения атомов и правила октета составьте формулы Льюиса для соединений, состоящих: а) из двух атомов  ${}_6\text{C}$  и четырех атомов  ${}_1\text{H}$ ; б) из двух атомов  ${}_6\text{C}$  и двух атомов  ${}_1\text{H}$ . Каковы кратности связей между атомами углерода в этих двух соединениях? Нарисуйте их структурные формулы (первое из них называется этилен, второе — ацетилен).

**3.6.** По структурным формулам составьте формулы Льюиса с указанием всех неподеленных электронных пар:



### § 3.3. Валентность. Молекулярные формулы

Введем еще один важный термин, нужный нам для дальнейшей работы: *валентность*. Валентность атома — это его способность образовывать определенное число химических связей с другими атомами. Например, число черточек, отходящих от символа элемента в структурных формулах, равно *валентности* этого элемента. Посмотрите на приведенные ниже структурные формулы некоторых веществ — из них видно, что водород и хлор одновалентны, кислород двухвалентен, углерод четырехвалентен, а азот трехвалентен.

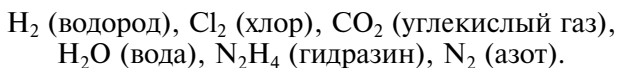


Точками здесь обозначены неподеленные пары электронов, но в структурных формулах их показывают не всегда (в связывании они непосредственно не участвуют, хотя важны с точки зрения правила октета). В структурных формулах каждая черточка — это именно *поделенная пара* электронов. Поэтому можно дать такое определение валентности:

***Валентность определяется как число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами.***

Поскольку в химической связи участвуют только электроны *внешних* оболочек, такие электроны называют *валентными*. Единичная (простая) связь возникает, когда атомы делят между собой одну пару валентных электронов.

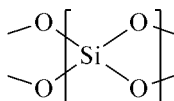
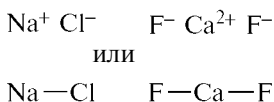
Структурные формулы наглядно показывают состав вещества, последовательность связывания атомов друг с другом и валентность элементов. Но если такая подробная информация не нужна, состав вещества можно записывать в виде *сокращенных* химических формул:



В данном случае все вещества состоят из молекул, поэтому такие формулы называют не просто сокращенными, а *молекулярными*. Цифра, стоящая внизу справа от символа элемента, называется *индексом*. Индекс показывает, сколько атомов данного элемента содержится в молекуле. Индекс 1 никогда не пишут.

***Молекулярная формула показывает, сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы вещества.***

Однако есть много веществ, в которых атомы не образуют отдельных молекул, а связаны друг с другом в «бесконечные» каркасы (подробнее вы познакомитесь с ними в § 3.8). В этом случае можно выделить лишь отдельный повторяющийся фрагмент из атомов в таком веществе. Например, металлическая медь состоит из атомов (а не из молекул) меди, поэтому наименьший повторяющийся фрагмент этого вещества — атом Cu. Формула меди такая же: Cu. Соединения NaCl и CaF<sub>2</sub> в твердом виде состоят из ионов, причем трудно различить, какие атомы «персонально» связаны друг с другом. Но отдельные повторяющиеся фрагменты (их называют «структурные единицы») состоят из атомов этих элементов именно в таких соотношениях, как мы только что записали. Кварц представляет собой «бесконечный» каркас из атомов кремния и кислорода, но наименьший повторяющийся фрагмент (структурная единица) этого каркаса содержит один атом Si и два атома O. Поэтому формула кварца — SiO<sub>2</sub>.



В этом случае сокращенные формулы вроде  $\text{Cu}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , строго говоря, нельзя называть молекулярными. Однако они тоже выражают элементный состав вещества и в этом смысле ничем принципиально от молекулярных формул не отличаются.

Существует также ближайшая «родственница» сокращенной формулы — так называемая *эмпирическая* формула. Она показывает лишь *соотношение* между количеством атомов разного вида в соединении. Например, молекулярная формула гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  говорит о том, что молекула этого вещества действительно состоит из двух атомов азота и четырех атомов водорода. А эмпирическая формула гидразина  $\text{NH}_2$  говорит лишь о том, что в этом веществе атомов водорода вдвое больше, чем атомов азота. Индексы в эмпирических формулах могут быть не только целыми, но и дробными числами. Как видно из уже приведенных здесь формул, молекулярная или сокращенная формула вещества часто либо совпадает с эмпирической формулой, либо кратна ей.

Формулы веществ в простых случаях можно составлять по валентностям входящих в них элементов. И наоборот, зная валентности элементов, можно правильно составить из них химическую формулу.

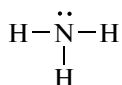
Но как определяют валентности элементов? Для этого можно пользоваться нашими знаниями о строении внешних электронных оболочек атомов, как мы это уже делали при определении валентностей водорода, хлора, натрия, фтора, кислорода и азота в их конкретных химических соединениях.

Некоторые элементы проявляют в любых соединениях одну и ту же валентность. Таковы, например, водород, натрий, калий, серебро, фтор (валентность I); или магний, кальций (валентность II). Другие элементы могут — в зависимости от партнеров по химической реакции — проявлять несколько разных валентностей. Причину этого мы легко объясним чуть позже, исходя из строения их атомов.

В то время когда химики еще ничего не знали о строении атомов, они успешно определили валентности многих элементов по данным химического анализа.

Анализ позволяет выяснить *состав* соединения, то есть численное соотношение атомов разных элементов в молекуле — молекулярную формулу. Делается это путем точного определения массы каждого элемента в образце, тщательно очищенном от примесей других веществ. С методикой анализа вы познакомитесь позже, в курсе органической химии. Сейчас же мы воспользуемся результатами уже проведенного анализа для определения валентности, например, азота.

Допустим, анализ чистого образца газа аммиака дает для его молекулы формулу  $\text{NH}_3$ . Можно воспользоваться тем обстоятельством, что валентность водорода всегда I (традиционно валентность обозначают римскими цифрами). Поскольку водород всегда одновалентен, его атомы в этом соединении не могут быть связаны между собой. Значит, они связаны с азотом. Вывод: валентность азота III. Для этого соединения можно придумать единственную структурную формулу:



Еще одно наблюдение: кислород во всех соединениях двухвалентен. Поэтому, например, в соединении  $\text{SO}_2$  валентность серы IV (валентность кислорода II умножить на 2 атома кислорода = 4), а в соединении  $\text{SO}_3$  валентность серы — VI (валентность кислорода II умножить на 3 атома кислорода).

В более сложных случаях можно дать лишь частичный ответ, но и он бывает полезен. Например, о соединении  $\text{HClO}_4$  мы можем лишь сказать, что остаток  $\text{ClO}_4$  — одновалентен (так как мы отняли от него одновалентный атом водорода). В соединении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  остаток  $\text{SO}_4$  — двухвалентен (отняли два одновалентных атома водорода). Поэтому для определения валентности какого-либо элемента годятся только его простые соединения с водородом и кислородом, содержащие только один атом изучаемого элемента. Требование простоты весьма существенно. Например, по составу соединения  $\text{CH}_4$  (метан) можно правильно заключить, что элемент углерод четырехвалентен. Но существует и более сложное соединение углерода  $\text{C}_6\text{H}_6$  (бензол), по которому судить о валентности углерода только из результатов анализа затруднительно.

Мы уже знаем вполне достаточно, чтобы правильно определять валентности многих элементов по правилу октета и по электронному строению их атомов. Можно так и поступать в дальнейшем, не утруждая себя заучиванием

Таблица 3.2

**Валентности<sup>1</sup> некоторых элементов  
(традиционно записываются римскими цифрами)**

Элемент	Валентность	Элемент	Валентность
* Водород (H)	I	* Барий (Ba)	II
* Натрий (Na)	I	* Кислород (O)	II
* Калий (K)	I	Цинк (Zn)	II
* Серебро (Ag)	I	Олово (Sn)	II (IV)
* Фтор (F)	I	Свинец (Pb)	II (IV)
Хлор (Cl)	I (III, V, VII)	Железо (Fe)	II, III
Бром (Br)	I (III, V, VII)	Хром (Cr)	III, VI
Иод (I)	I (III, V, VII)	Сера (S)	II, IV, VI
Ртуть (Hg)	I, II	* Алюминий (Al)	III
Медь (Cu)	I, II	Азот (N)	III (IV)
* Бериллий (Be)	II	Фосфор (P)	III, V
* Магний (Mg)	II	Углерод (C)	IV
* Кальций (Ca)	II	Кремний (Si)	IV (II)

валентностей важнейших элементов. Но на практике их проще выучить, чтобы не тратить каждый раз время на рисование электронных формул и структур Льюиса. В таблице 3.2 приводятся сведения о валентностях элементов, с которыми мы не раз столкнемся в нашем курсе.

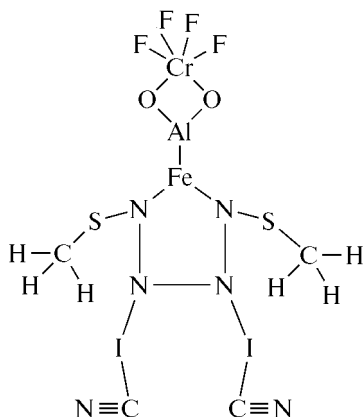
Теперь разберемся в том, как составляют химические формулы по уже известным валентностям атомов. Нам нужно научиться делать это для сложных веществ, состоящих из двух элементов.

Например, надо записать формулу соединения железа (III) с кислородом (соединения элементов с кислородом называются оксидами). Запишем химические символы железа (Fe) и кислорода (O), а над символами поставим валентности этих элементов. Затем переместим вниз и крест-накрест значения валентностей, записав их справа (и внизу) около символов элементов в виде *индексов*:

<sup>1</sup> Для элементов с переменной валентностью первая цифра — наиболее распространенная валентность. В скобках даны валентности, встречающиеся реже. Звездочками помечены элементы с постоянной валентностью.



Теперь сделаем проверку. Два атома трехвалентного железа дадут в сумме  $2 \times \text{III} = 6$  свободных валентностей, и столько же свободных валентностей  $3 \times \text{II} = 6$  обеспечивают три атома двухвалентного кислорода. Свободных, неиспользованных валентностей у атомов не осталось. Значит, формула оксида железа (III) составлена правильно:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



### Задачи

3.7. В школьном курсе не изучают химию элемента скандия. Тем не менее, основываясь на электронном строении атома  $_{21}\text{Sc}$ , сделайте следующее:

а) напишите электронную формулу скандия и определите его наиболее вероятную валентность (пользуясь правилом октета);

б) напишите формулу Льюиса для соединения скандия с хлором;

в) напишите простейшую и структурную формулы соединения скандия с хлором;

г) определите: будет ли связь  $\text{Sc}-\text{Cl}$  ковалентной (один вариант) либо (второй вариант) — полярной ковалентной или ионной.

**3.8.** 1) Используя валентности элементов, напишите формулы соединений: а) калия с фтором; б) магния с кислородом; в) кальция с водородом; г) алюминия с фтором; д) алюминия с кислородом.

2) Нарисуйте структурные формулы соединений и определите валентность каждого атома: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{BeCl}_2$ ; в)  $\text{AlBr}_3$ ; г)  $\text{PH}_3$ ; д)  $\text{TiCl}_4$ .

**3.9.** Напишите формулы соединений хрома (III) и хрома (VI) с кислородом.

**3.10.** Напишите формулы Льюиса для соединений:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ . Найдите здесь соединение с ковалентной связью.

**3.11\*.** Напишите электронную формулу валентной оболочки элемента  ${}_{34}\text{Se}$ . Сколько поделенных и сколько неподеленных электронных пар в соединении  $\text{H}_2\text{Se}$ ? Нарисуйте его структурную формулу.

**3.12\*.** Напишите формулу Льюиса и нарисуйте структурную формулу для соединения  $\text{SF}_6$ . Сколько поделенных и сколько неподеленных электронных пар в этом соединении? Примечание: фтор — сильнейший акцептор электронов, поэтому электронные пары химических связей сдвинуты от атома серы к атомам фтора. Как вы думаете, какому инертному газу «подражает» сера в этом соединении — аргону или неону?

**3.13.** Наш старый знакомый Юх нарисовал свой химический автопортрет, повесил его в лаборатории и сказал, что со временем обязательно синтезирует такое соединение. Оно обязательно будет обладать какими-нибудь необычными свойствами. Доктор Пилюлькин сразу нашел ошибку в портрете и сказал Юху, что такое соединение вряд ли можно синтезировать. Какую ошибку смог найти доктор Пилюлькин?

### **§ 3.4. Электроотрицательность. Различие между полярной ковалентной и ионной связями**

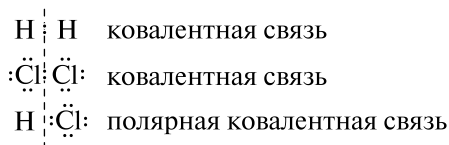
Только о небольшой части всех химических связей можно сказать, что они являются чисто ковалентными. В таких соединениях поделенная пара электронов всегда находит-

ся на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. Это возможно тогда, когда между собой связаны *одинаковые* атомы. Например, из рассмотренных нами в этой главе молекул чисто *ковалентными* окажутся двухатомные молекулы водорода, кислорода, хлора, азота:



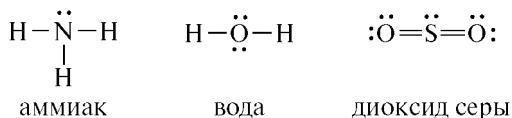
Когда между собой связываются разные атомы, поделенная пара химической связи всегда *смещена* к одному из атомов. К какому? Разумеется, к тому атому, который проявляет более сильные *акцепторные* свойства.

Допустим, при образовании двухатомной молекулы **АВ** электроны связи смещаются в сторону атома **Б**. В этом случае атом **Б** считается более *электроотрицательным*, чем атом **А**. С помощью формул Льюиса можно изобразить смещение пары электронов в полярной ковалентной связи следующим образом:



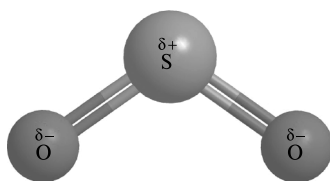
*Под электроотрицательностью (ЭО) понимают относительную способность атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами. ЭО характеризует способность атома к поляризации ковалентных связей.*

Молекулы многих соединений состоят из атомов разного вида и поэтому содержат *полярные ковалентные связи*. Например, полярные ковалентные связи присутствуют в соединениях:



Для примера рассмотрим оксид серы  $\text{SO}_2$ . Кислород и сера имеют похожие валентные оболочки ( $\dots 2s^2 2p^4$ ) и ( $\dots 3s^2 3p^4$ ), но внешние электроны серы находятся дальше от ядра и притягиваются к ядру слабее, чем у кислорода.





Из-за этого поделенные электронные пары в молекуле  $\text{SO}_2$  смещены вдоль химических связей в сторону атомов кислорода, которые приобретают частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ). Такой частичный заряд обозначают греческой буквой «дельта» ( $\delta$ ). Атом серы, следовательно, приобретает частичный положительный заряд ( $\delta^+$ ).

Электроотрицательность зависит не только от расстояния между ядром и валентными электронами, но и от того, насколько валентная оболочка близка к завершенной. Атом с семью электронами на внешней оболочке будет проявлять гораздо большую электроотрицательность, чем атом с одним электроном.

Фтор является «чемпионом» электроотрицательности по двум причинам. Во-первых, он имеет на валентной оболочке семь электронов (до октета недостает всего первого электрона), и, во-вторых, эта валентная оболочка ( $\dots 2s^2 2p^5$ ) расположена близко к ядру. Например, в соединении  $\text{NaF}$  поделенная электронная пара оттянута к атому фтора так сильно, что можно, почти не погрешив против истины, приписать фтору целый отрицательный, а натрию — целый положительный заряд:



Если вспомнить раздел 3.2, то такую связь уже лучше назвать *ионной*. Впрочем, запись формулы в ионном виде является условной. Она лишь означает, что поляризация ковалентной связи велика. Запись структуры с помощью формулы  $\text{Na}-\text{F}$  тоже правильна, потому что поляризация связи может быть близка к 100 %, но никогда не достигает этой величины. Например, в  $\text{NaF}$  поляризация связи составляет около 80 %. Таким образом, *ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи.*

Внешне соединения с ионными и ковалентными связями могут довольно сильно отличаться друг от друга. Ионные соединения — обычно твердые и хрупкие вещества, плавящиеся при высоких температурах. Растворы ионных соединений проводят электрический ток, потому что при растворении они распадаются на заряженные ионы. Типичное ионное соединение — поваренная соль  $\text{NaCl}$ .

Соединения с ковалентными и полярными ковалентными связями в обычных условиях часто являются газами или жидкостями. Если это твердые вещества, то плавятся они достаточно легко, хотя есть и исключения, которые мы обсудим в параграфе 3.8. Растворы таких веществ далеко не всегда проводят электрический ток, потому что при растворении они могут и не распадаться на ионы. Типичные соединения с полярными ковалентными связями: хлороводород  $\text{HCl}$ , углекислый газ  $\text{CO}_2$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$ , песок  $\text{SiO}_2$ , многочисленные органические соединения.

На примере родственных соединений  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$  можно видеть, как увеличение полярности связи может в итоге приводить к качественным изменениям в свойствах веществ при одинаковых условиях (рис. 3.4).

Иногда встречается утверждение, что ионная связь — это химическая связь, возникающая в результате кулонов-

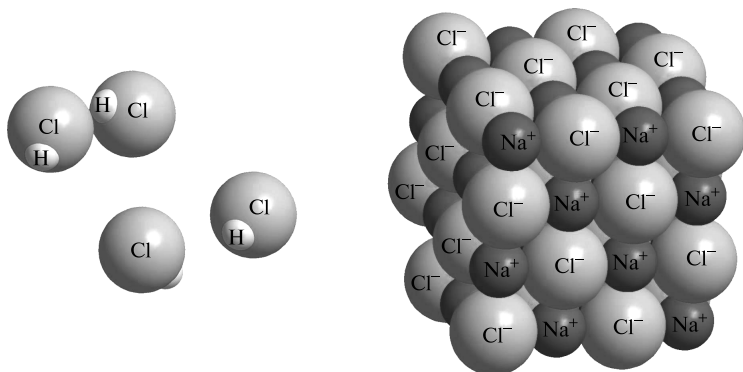


Рис. 3.4. Хлороводород  $\text{HCl}$  (содержит полярную ковалентную связь) при комнатной температуре — газообразное вещество. В этих же условиях поваренная соль  $\text{NaCl}$  (ионная связь между атомами) — твердое кристаллическое вещество

ского притяжения противоположно заряженных ионов. Действительно, электростатическое притяжение противоположных зарядов в ионных соединениях вносит заметный вклад в энергию связи. Но в то же время ковалентная составляющая химической связи никогда не выключается полностью даже в наиболее ионных соединениях.

Таким образом, граница между полярными ковалентными и ионными соединениями достаточно условна. Например, чистая вода (полярное ковалентное соединение) все-таки обладает электропроводностью (правда, очень низкой), а если поваренную соль (ионное соединение) расплавить и нагреть до кипения в вакууме, то в парах будут присутствовать молекулы Na—Cl, а не отдельные ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

Можно ли измерить степень полярности ковалентной связи? Где кончается полярная ковалентная связь и начинается ионная? Электроотрицательность можно выразить количественно и выстроить элементы в ряд по ее возрастанию. Наиболее часто используют шкалу электроотрица-

Таблица 3.3

**Электроотрицательности ( $X$ ) некоторых элементов  
в шкале Л. Полинга**

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

тельностью, предложенную американским химиком Л. Полингом. Электроотрицательность ( $X$ ) измеряется в относительных величинах (табл. 3.3).

*Электроотрицательность по Полингу* — это свойство не изолированных атомов, а таких атомов, которые обязательно находятся в составе химических соединений, то есть связаны химическими связями с другими атомами. Соединения таких благородных элементов, как гелий, неон и аргон, до сих пор не получены, поэтому не определена и ЭО этих элементов. Однако в полной таблице (см. приложение) уже можно найти значения для ксенона ( $Xe$ ), соединения которого с фтором и кислородом известны с 60-х годов XX века (см. ссылку на статью в конце параграфа).

Для фтора во многих книгах приводится значение  $X = 4,0$ , и в этом нет ошибки. Просто в таблице 3.3 приведены уточненные данные, и, кроме того, значение 3,98 вполне можно округлить до 4,0.

Менее всего электроотрицательны атомы щелочных и щелочноземельных металлов Li, Na, Mg и т.д. И это понятно — ведь их внешние электронные оболочки далеки от завершения, и для них выгоднее сдвинуть свои валентные электроны к чужому атому, чем «добирать» электроны у соседей.

Обратите внимание на необычно высокую электроотрицательность атома водорода ( $X = 2,20$ ) — она значительно выше значений для щелочных металлов. В этом нет ничего удивительного: атом водорода лишь формально является электронным аналогом атомов щелочных металлов — на самом деле ему не хватает только одного электрона для полного завершения своей валентной оболочки (как и атомам галогенов с их высокими значениями  $X$ ). Поэтому электроноакцепторные свойства (т.е. свойства притягивать электроны) атома водорода выражены сильнее, чем у щелочных металлов.

Допустим, между двумя какими-то элементами образовалась химическая связь. Теперь *разность* электроотрицательностей этих элементов ( $\Delta X$ ) позволит нам судить о том, насколько эта связь отличается от чисто ковалентной.

Какие бы два атома ни были связаны между собой, для вычисления  $\Delta X$  нужно из большей электроотрицательности вычесть меньшую.

Для чисто ковалентной связи такая разница всегда равна нулю, например:

а) связь F—F в молекуле фтора F<sub>2</sub>:  $\Delta X = (3,98 - 3,98) = 0$  (ковалентная связь);

б) связь O=O в молекуле кислорода O<sub>2</sub>:  $\Delta X = (3,44 - 3,44) = 0$  (ковалентная связь).

Если величина  $\Delta X$  меньше, чем 0,4, — такую связь тоже условно называют ковалентной.

При разности электроотрицательностей от 0,4 до 2,0 связь называют полярной ковалентной, например:

в) связь H—F в молекуле фтороводорода HF:  $\Delta X = (3,98 - 2,20) = 1,78$  (полярная ковалентная связь);

г) связь C—Cl в молекуле CCl<sub>4</sub>:  $\Delta X = (3,16 - 2,55) = 0,61$  (полярная ковалентная связь);

д) связь S=O в молекуле SO<sub>2</sub>:  $\Delta X = (3,44 - 2,58) = 0,86$  (полярная ковалентная связь).

Чем больше разность электроотрицательностей, тем больше доля *ионности* связи. Условно принято, что связи с разностью электроотрицательностей больше 2,0 считаются ионными. Например:

е) связь Na—Cl в соединении NaCl:  $\Delta X = (3,16 - 0,93) = 2,23$  (ионная связь);

ж) связь Na—F в соединении NaF:  $\Delta X = (3,98 - 0,93) = 3,05$  (ионная связь);

з) связь K—O в соединении K<sub>2</sub>O:  $\Delta X = (3,44 - 0,82) = 2,62$  (ионная связь).

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

### Интернет:

Прочтите интересную статью Н.В. Федоренко «Соединения инертных газов»: <http://him.1september.ru/2007/19/1.htm>

## Задачи

**3.14.** Определите характер связи в приведенных ниже соединениях и разделите их на три группы: а) соединения с ковалентными связями, б) с полярными ковалентными связями, в) с ионными связями. Решение обоснуйте.

$\text{PH}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{S}_8$  (циклическая молекула),  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ .

**3.15.** В таблице 3.3 в тексте параграфа не приведены электроотрицательности для благородных газов. Попробуйте предсказать значение электроотрицательности ксенона в соединении  $\text{XeF}_6$  (речь идет о качественной оценке: «больше чем у фтора», «меньше чем у фтора»). Проверьте свое предположение по таблице электроотрицательностей элементов в приложении. Предложите свое объяснение экспериментальным фактам.

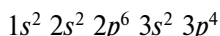
## § 3.5. Элементы с переменной валентностью

До сих пор мы не объясняли причину переменной валентности некоторых элементов на основе строения их атомов. Давайте сделаем это на примере элемента  ${}_{16}\text{S}$  (серы).

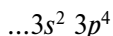
Действительно, почему сера в одних соединениях двухвалентна, в других — четырехвалентна, а в третьих — шестивалентна? Наконец, откуда именно такие, а не другие значения валентности — II, IV, VI? Теперь мы знаем достаточно для того, чтобы ответить на эти вопросы. Рассмотрим три реакции, в которых сера проявляет разные валентности:



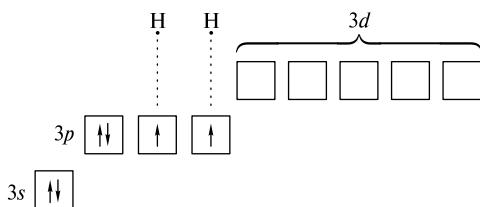
Сера располагает свои 16 электронов на первом, втором и третьем уровнях:



Как обычно, нас интересуют только валентные электроны последнего уровня:



В основном (не возбужденном) состоянии сера двухвалентна. В реакции с атомами водорода она образует соединение  $\text{H}_2\text{S}$  потому, что у нее на двух  $p$ -орбиталях (из трех имеющихся) находится по одному электрону и остается место для спаривания еще с двумя «чужими» электронами водородных атомов.



Однако, в отличие от атомов водорода или кислорода, у которых валентные электроны находятся на первом и втором уровнях (где нет  $d$ -подуровней), валентная оболочка серы имеет пустой  $3d$ -подуровень. Этот  $3d$ -подуровень находится достаточно близко по энергии к внешнему  $3p$ -подуровню атома серы. При поглощении даже небольшой порции энергии один из  $3p$ -электронов может переходить на  $3d$ -подуровень (рис. 3.5). Затрата энергии при этом с лихвой покрывается выигрышем при образовании дополнительных ковалентных связей.

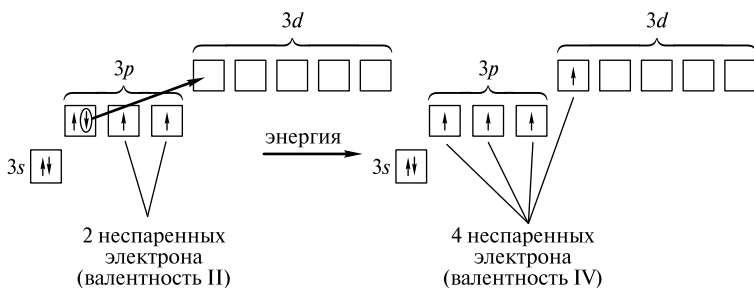
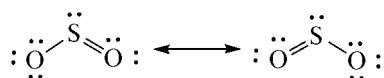


Рис. 3.5. Переход атома серы из основного состояния с валентностью II в первое возбужденное состояние с валентностью IV

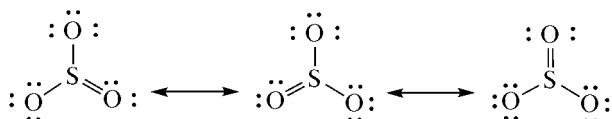




оболочку. Это можно показать даже с помощью структурных формул:



В каждой из таких «крайних» структур одна «лишняя» электронная пара всегда целиком сдвинута к одному из атомов кислорода. Реальная молекула, как полагают, является чем-то средним между этими двумя крайними структурами. Аналогичная ситуация в молекуле  $\text{SO}_3$ , но ее строение описывается уже не двумя, а тремя крайними структурами (заметьте, что все они октетные):



Почему же не существует таких соединений, как  $\text{H}_4\text{S}$  и  $\text{H}_6\text{S}$ , где сера тоже проявляет валентность (IV) и (VI)? Вероятно, в этом случае правило октета для серы действительно оказалось бы нарушенным, поскольку водород недостаточно электроотрицателен, чтобы оттянуть «лишние» электроны с внешней оболочки атома серы. Поэтому такие соединения до сих пор не получены. Эти вещества должны быть чрезвычайно неустойчивы. Зато изначально «октетная» молекула сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  вполне устойчива. Таким образом, сера может проявлять валентность IV и VI только в соединениях с более электроотрицательными элементами, чем она сама. Действительно, не существуют соединений  $\text{K}_6\text{S}$ ,  $\text{Ca}_2\text{S}$ , и других подобных веществ, но вполне устойчив, например, газообразный фторид серы  $\text{SF}_6$ .

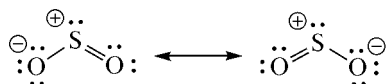
Электроотрицательность дает ответ и еще на один вопрос: почему в орбитальных диаграммах на рисунках 3.5 и 3.6 мы не рисуем  $4s$ -подуровень, который по энергии тоже близок к  $3p$ - и  $3d$ -подуровням? Из главы 2 мы знаем, что  $4s$ -подуровень в большинстве атомов заполняется электронами даже раньше  $3d$ -подуровня — сразу следом за  $3p$ -подуровнем. Почему же его нет на орбитальных диаграммах?

Вероятно,  $4s$ -подуровень *можно* включать в орбитальные диаграммы, но это ровным счетом ничего не изменит, по-

тому что при соединении серы с кислородом этот подуровень всего лишь будет играть роль «электрического провода», по которому электроны перетекают от атома серы к более электроотрицательным атомам кислорода или фтора.

К счастью, молекулярные орбитали в соединениях серы (IV) и (VI) не полностью повторяют электронные оболочки инертных газов, а всего лишь *подобны* им. Вспомним, что до сих пор не удается вовлечь неон и аргон в химические реакции. Если бы вещества  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  оказались такими же устойчивыми, как инертные газы, мы бы просто не смогли получать из них другие полезные соединения, с которыми познакомимся позже.

В этом параграфе вам встретились не совсем обычные «крайние» структуры оксидов серы  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Например, в наборе крайних структур для  $\text{SO}_2$  у атома четырехвалентной серы только три валентных штриха, и в каждой из формул есть какой-то странный «одновалентный» кислород. Чтобы устранить эти противоречия, можно атому серы в «крайних» структурах приписать положительный заряд, а «одновалентным» атомам кислорода — отрицательные заряды. Кстати, это будет соответствовать реальному распределению зарядов в молекуле  $\text{SO}_2$ , если помнить при этом, что заряды здесь на самом деле не полные, а частичные.



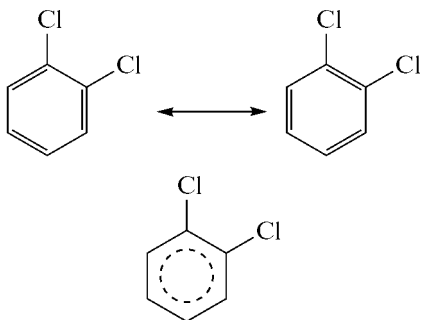
Соседство зарядов «+» и «-» на соседних атомах в данном случае заменяет недостающую простую связь между серой и кислородом. Важно понимать, что каждая из этих структур не существует в отдельности. Это как бы «чертеж» молекулы.



Представьте чертеж какого-нибудь знакомого предмета, например собачьей будки. Его можно начертить в трех проекциях: вид спереди, вид сбоку, вид сверху. Согласитесь, что нельзя изготовить для собаки один только «вид сверху» и заставить ее там жить.

Точно так же нельзя синтезировать каждую из крайних структур в

отдельности. Они потому и называются крайними, что электроны в них смещены в крайние из возможных положений. В настоящей молекуле такая ситуация никогда не реализуется полностью, и она представляет собой нечто среднее между двумя или несколькими крайними структурами. Другое их название — резонансные структуры. Они находят широкое применение в органической химии для описания строения таких соединений, как бензол и его производные. Например, вот так можно показать, что существуют не два разных 1,2-дихлорбензола, а только один, молекула которого представляет собой нечто среднее между двумя крайними структурами, соединенными обоюдоострыми стрелками (атомы водорода в кольце здесь не показаны):



Такие обоюдоострые стрелки — это ни в коем случае не химическое равновесие между реальными молекулами, а знак перемещения электронов в гипотетические «крайние» положения одной молекулы.

## Задачи

**3.16.** Изобразите структурные формулы хлорида фосфора (III) и хлорида фосфора (V). Объясните переменную валентность фосфора с точки зрения строения его атома. Будут ли, по вашему мнению, устойчивы соединения фосфора (III) и фосфора (V) с водородом?

**3.17\* (ФМШ).** Изобразите структурные формулы следующих соединений хлора:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$  (в этой молекуле нет связи  $\text{H}-\text{Cl}$ ),  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Объясните валентность хлора в этих соединениях с помощью орбитальных диаграмм. Может ли фтор образовывать подобные соединения? Ответ обоснуйте.

## § 3.6\*. Пространственная форма молекул

Формулы Льюиса многое говорят об электронном строении и устойчивости молекул, но пока ничего не могут сказать об их *пространственном* строении. В теории химической связи существуют два подхода к объяснению и предсказанию геометрии молекул. Они хорошо согласуются между собой.

Первый подход называется теорией отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП). Несмотря на «страшное» название, суть этого подхода очень проста и понятна.

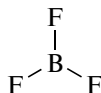
*Химические связи и неподеленные электронные пары в молекулах стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.*

Поясним на конкретных примерах. В молекуле  $\text{BeCl}_2$  есть две связи  $\text{Be}-\text{Cl}$ . Форма этой молекулы должна быть такой, чтобы обе эти связи и атомы хлора на их концах располагались как можно дальше друг от друга:

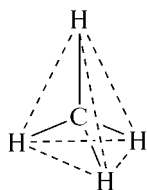


Это возможно только при линейной форме молекулы, когда  $\angle \text{ClBeCl} = 180^\circ$ .

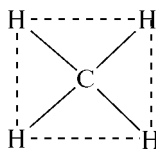
Другой пример: в молекуле  $\text{BF}_3$  имеется три связи  $\text{B}-\text{F}$ . Они располагаются как можно дальше друг от друга, и молекула имеет форму плоского треугольника, где каждый  $\angle \text{FBF}$  равен  $120^\circ$ .



Еще один пример: в молекуле  $\text{CH}_4$  имеется четыре связи  $\text{C}-\text{H}$ . Все эти четыре связи расположатся максимально далеко друг от друга только тогда, когда молекула примет форму тетраэдра, у которого в центре находится атом  $\text{C}$ , а в вершинах — атомы  $\text{H}$ . Кстати, в «квадратной» молекуле расстояние между атомами водорода было бы меньше, поэтому реальная молекула  $\text{CH}_4$  имеет форму тетраэдра:



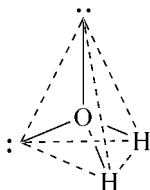
правильно



неправильно

В молекуле  $\text{CH}_4$  угол  $\text{HCH}$  такой же, как центральный угол в математическом тетраэдре (если его вписать в сферу), —  $109^\circ 28'$ .

Последний пример: молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в своем составе имеет *две* связи  $\text{O—H}$  и *две* неподеленные пары электронов. Вывод: эта молекула также должна иметь форму, похожую на тетраэдр.



Реально этот тетраэдр слегка искажен, потому что неподеленные пары отталкиваются между собой несколько сильнее, чем от поделенных пар, и чем поделенные пары отталкиваются друг от друга. Поэтому реальный  $\angle \text{HOH}$  составляет не  $109^\circ$ , а немногим менее  $105^\circ$ . Однако по центрам атомов, как можно видеть, молекула воды имеет *угловую* форму.

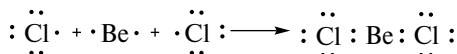
Если ввести обозначения: *н. п.* — неподеленная пара, *п. п.* — поделенная пара, то относительное отталкивание между ними дает такой ряд:

$$(н. п./н. п.) > (н. п./п. п.) > (п. п./п. п.)$$

Теория отталкивания валентных электронных пар проста и наглядна. Она опирается на классическую геометрию и позволяет правильно предсказывать форму молекул.

Однако образование *одинаковых* связей из атомных орбиталей *разного* вида потребовало введения такого понятия, как *гибридизация* (то есть «смешивание») атомных орбиталей. Почему это понятие стало необходимо?

Вернемся к уже знакомой нам молекуле  $\text{BeCl}_2$ . Ее образование вполне понятно из электронного строения атомов бериллия и хлора, которое изображается формулами Льюиса:



Электронная конфигурация валентной оболочки бериллия  $2s^2$ . Для реакции с двумя атомами хлора необходим переход электронов бериллия в возбужденное состояние (см. рис. 3.7).

Если бы один атом хлора связывался с бериллием за счет  $2s$ -электрона бериллия, а другой — за счет  $2p$ -электрона бериллия, то связи  $\text{Be—Cl}$  не были бы равноценными. Однако на самом деле

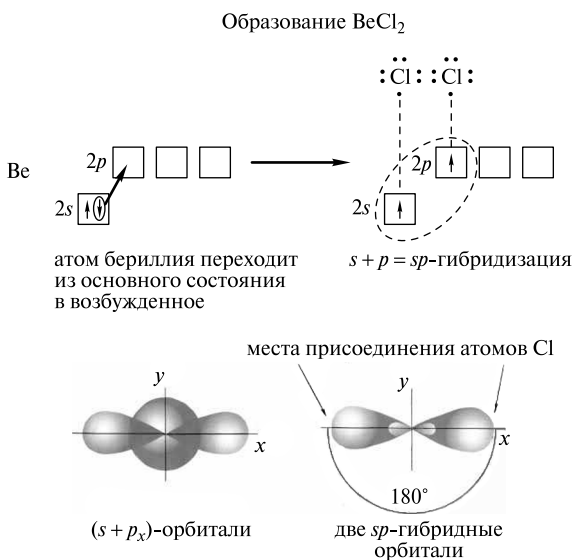


Рис. 3.7.  $sp$ -гибридизация валентных орбиталей бериллия в соединении  $\text{BeCl}_2$ . Обе гибридные орбитали бериллия лежат на одной прямой

обе связи имеют одинаковую длину, прочность и расположены под углом  $180^\circ$ .

Чтобы объяснить равноценность связей  $\text{Be}-\text{Cl}$ , говорят о  $sp$ -гибридации валентных атомных орбиталей бериллия, при которой *одна*  $s$ -орбиталь и *одна*  $p$ -орбиталь (они обведены овалом на орбитальной диаграмме) как бы смешиваются и выравниваются по форме и энергии, давая две одинаковые  $sp$ -гибридные орбитали (рис. 3.7).

Считается, что благодаря  $sp$ -гибридации молекула  $\text{BeCl}_2$  имеет линейную форму и все три ее атома находятся на одной прямой, а обе связи  $\text{Be}-\text{Cl}$  совершенно одинаковы. Такова геометрия и у всех других  $sp$ -гибридизованных молекул — независимо от элементов, которые входят в эти молекулы.

Если валентная оболочка атома включает электроны на одной  $s$ -орбитали и *двух*  $p$ -орбиталях, то имеет место  $sp^2$ -гибридизация орбиталей. Примером может служить  $sp^2$ -гибридизация бора при образовании молекулы  $\text{BF}_3$ . На орбитальной диаграмме обведены одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали, которые «смешиваются», то есть гибридируются. Из ОВЭП мы уже знаем, что  $sp^2$ -гибридные фрагменты молекул имеют форму плоского треугольника (рис. 3.8).

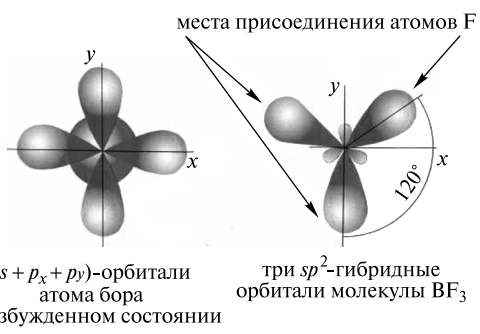
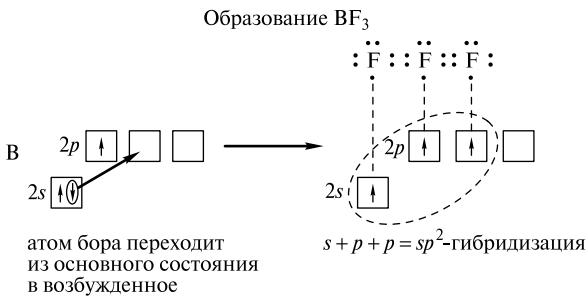
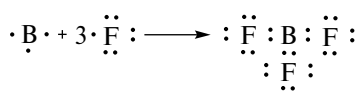
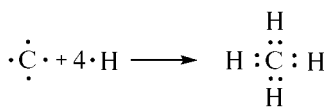


Рис. 3.8.  $sp^2$ -гибридизация валентных орбиталей бора в соединении BF<sub>3</sub>. Три  $sp^2$ -гибридные орбитали бора лежат в одной плоскости под углом 120°



Наконец, когда смешиваются одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали, возникают  $sp^3$ -гибридизованные молекулы, имеющие геометрию тетраэдра (рис. 3.9). Примером может служить молекула метана CH<sub>4</sub>.

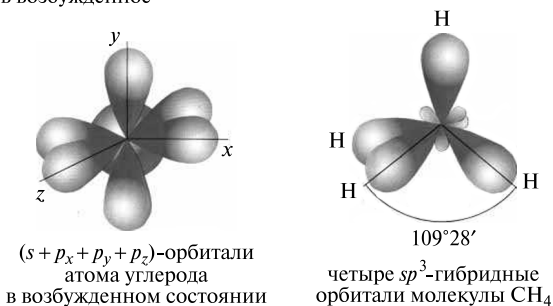
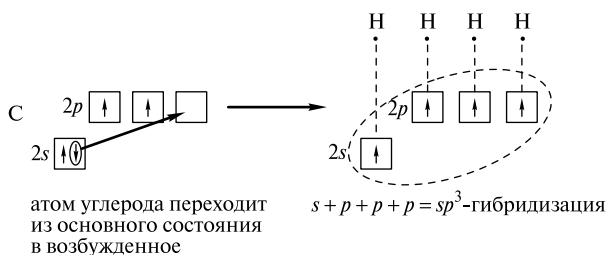


Существует важное правило:

**При гибридизации число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных атомных орбиталей.**

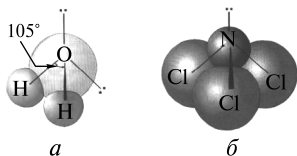
Если все гибридные орбитали связаны с одинаковыми атомами, то связи ничем не отличаются друг от друга. В других случаях

### Образование $\text{CH}_4$



**Рис. 3.9.**  $sp^3$ -гибридизация валентных орбиталей углерода. Четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали углерода направлены в вершины правильного тетраэдра. Атом углерода находится в центре тетраэдра. Углы между всеми связями равны и составляют  $109^\circ 28'$

встречаются небольшие отклонения от стандартных валентных углов. Например, как отмечалось выше, в молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$  кислород —  $sp^3$ -гибридный, находится в центре неправильного тетраэдра, в вершины которого «смотрят» два атома водорода и две неподеленные пары электронов (рис. 3.10, а). Форма молекулы угловая, если смотреть по центрам атомов. Валентный угол  $\text{HON}$  составляет  $105^\circ$ , что довольно близко к теоретическому значению  $109^\circ$ .



**Рис. 3.10.**  $sp^3$ -гибридизация атомов кислорода и азота в молекулах а)  $\text{H}_2\text{O}$  и б)  $\text{NCl}_3$

Если бы не происходило гибридизации («выравнивания» связей  $\text{O}-\text{H}$ ), валентный угол  $\text{HON}$  был бы равен  $90^\circ$ , потому что атомы водорода были бы присоединены к двум взаимно перпендикулярным  $p$ -орбиталям. В этом случае наш мир выглядел бы, вероятно, совершенно по-другому. Почему? На



этот вопрос вы сможете ответить сами, когда прочтете о молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в отдельной главе, посвященной воде и растворам.

### Задачи

**3.18.** На рисунке 3.10, б изображена  $sp^3$ -гибридная молекула  $\text{NCl}_3$ . Нарисуйте орбитальную диаграмму азота, укажите на ней гибридизующиеся орбитали. Напишите взаимодействие атома азота и трех атомов хлора с помощью структур Льюиса.

**3.19.** Хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$  в реакции с хлорид-ионом  $\text{Cl}^-$  образует анион  $\text{AlCl}_4^-$ . Определите вид гибридизации орбиталей алюминия в обеих частицах. Предскажите геометрическую форму обеих частиц на основании теории ОВЭП и теории гибридизации.

**3.20.** На основании теории ОВЭП предскажите, будет ли угол  $\text{ClNCl}$  в молекуле  $\text{NCl}_3$  (рис. 3.10, б) больше или меньше  $109^\circ$ ?

**3.21.** В молекуле  $\text{NCl}_3$  атом азота имеет  $sp^3$ -гибридизацию. Какова, по вашему мнению, гибридизация атомов хлора в этой молекуле?

**3.22.** На основании теории ОВЭП изобразите геометрическую форму аниона  $\text{SbF}_6^-$ .

*Примечание:* в решении этой задачи вам потребуются знания геометрии.

**3.23.** Определите гибридизацию центрального атома в молекулах: а)  $\text{BH}_3$ , б)  $\text{BeH}_2$ , в)  $\text{PH}_3$ .

**3.24.** (НГУ). Для алюминия известен анион состава  $\text{AlF}_6^{3-}$ , который образуется из  $\text{AlF}_3$  и трех анионов  $\text{F}^-$ . В то же время  $\text{BF}_3$  образует только анион состава  $\text{BF}_4^-$ . Объясните этот факт. Укажите гибридизацию атомных орбиталей металла в указанных анионах и их пространственное строение.

## § 3.7. Окислительно-восстановительные свойства элементов. Степень окисления

Передача электронов от атома к атому называется окислением-восстановлением. Окисляется тот атом, который отдает свои электроны, а принимающий электроны — восстанавливается.

Если в результате реакции получается ионное соединение, то *положительно* заряженный *ион* образовался из того элемента, который *отдал* свои электроны, а *отрицательный ион* — из элемента, который электроны *принял*.

Например, натрий активно взаимодействует с хлором. Внешне это напоминает горение с выделением белого дыма — очень мелких кристаллов NaCl (аналогично реагирует калий, см. опыт «а» в конце параграфа).

В образовавшейся соли Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> натрий заряжен положительно, а хлор отрицательно. Следовательно, натрий окислился, а хлор — восстановился. Чуть позже мы объясним, как легче запомнить новые термины.

Благодаря передаче электронов от атома к атому многие ионы, образующиеся в таких реакциях, имеют электронную конфигурацию инертных газов. Приобретение устойчивых «завершенных» оболочек дает большой выигрыш в энергии. Такие одинаковые электронные оболочки ионов называются *изоэлектронными*. В левой части таблицы 3.4 собраны ионы, изоэлектронные атому неона (он поставлен первым), в правой части таблицы — ионы, изоэлектронные атому аргона.

Рядом с каждой частицей указана ее *степень окисления*. Что это такое? При образовании химических связей электроны частично передаются от менее электроноакцепторных атомов к более электроноакцепторным атомам. Число

Таблица 3.4

**Ионы, находящиеся в каждой вертикальной колонке, имеют одинаковое электронное строение, совпадающее с электронной оболочкой одного из инертных газов**

$1s^2 2s^2 2p^6$	Степень окисления	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Степень окисления
Ne	0	Ar	0
O <sup>2-</sup>	-2	S <sup>2-</sup>	-2
F <sup>-</sup>	-1	Cl <sup>-</sup>	-1
Na <sup>+</sup>	+1	K <sup>+</sup>	+1
Mg <sup>2+</sup>	+2	Ca <sup>2+</sup>	+2

переданных (или принятых) электронов и называется *степенью окисления* атома.

**Количество отданных или принятых атомом электронов называется степенью окисления атома в молекуле.**

Можно продолжить это определение:

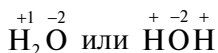
**При связывании разных атомов степень окисления равна заряду, который приобрел бы атом в этом соединении, если бы оно могло состоять из ионов.**

Довольно просто определять степень окисления в ионных соединениях, где сразу видно, откуда и куда перешли электроны. Из таблицы 3.4 видно, что знак и величина степени окисления всегда совпадают со знаком и зарядом одноатомных ионов.

Например, при взаимодействии магния с кислородом образуется ионное соединение  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  (см. опыт «б» в конце параграфа), где  $2+$  и  $2-$  заряды ионов магния и кислорода (табл. 3.4).

Степень окисления магния в этом соединении составляет  $+2$ , а степень окисления кислорода составляет  $-2$ . Точно так же в соединении  $\text{CaCl}_2$  степень окисления кальция  $+2$ , а степень окисления хлора  $-1$ .

Сложнее обстоит дело с полярными ковалентными соединениями. Здесь на помощь приходит знание относительной электроотрицательности элементов. Например, в молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$  кислород более электроотрицателен, чем водород, поэтому электроны связей смещены в сторону кислорода. Если бы вода была ионным соединением, то ее формулу можно было бы записать так:



Здесь степени окисления — это условные заряды атомов в молекуле, если считать, будто бы это ионная, а не полярная ковалентная молекула. Тогда степень окисления кислорода в воде составляет  $-2$ , а степень окисления водорода  $+1$ .

Можно дать еще одно определение степени окисления:

**Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле или кристалле. Его определяют, условно считая все полярные связи полностью ионными.**

Кому-то из вас может показаться, что степень окисления — это та же валентность, но только со знаком «+» или «-». На самом деле это не всегда верно. Давайте посчитаем степень окисления в другом соединении водорода и кислорода — перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Структурная и гипотетическая «ионная» формулы этого вещества выглядят так:



Второй заряд «-» не может появиться на атоме кислорода потому, что кислород не в состоянии оттянуть электроны от своего соседа — точно такого же атома кислорода. Вывод: степень окисления кислорода в этом соединении составляет  $-1$  (хотя его валентность по-прежнему II). Степень окисления водорода составляет  $+1$ .

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

Итак, уточним определение степени окисления с учетом всего того, что было сказано о ковалентных соединениях:

***Степень окисления выражают числом частично или полностью смещенных электронов от одного атома к другому в их соединении.***

Если атом *отдал* электроны, его степени окисления приписывается знак «+», а если атом *принял* электроны, то знак «-». Возможна и нулевая степень окисления атома в молекуле, если электроны никуда не смещались или число отданных и принятых электронов одинаково.

Степень окисления — очень важная величина, относящаяся к основным понятиям химии. Фактически, степень окисления описывает состояние атома в соединении.

Есть несколько полезных правил, которые касаются степеней окисления:

1) *Степень окисления атома любого элемента в свободном состоянии равна нулю.*

Это связано с тем, что в чисто ковалентных двухатомных молекулах электроны не смещены ни к одному из атомов. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень

окисления его атомов также равна нулю. Примеры молекул, где степени окисления атомов равны нулю:  $\text{H}_2$ , Fe,  $\text{F}_2$ , Na,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ag.

2) *Степень окисления любого простого одноатомного иона равна его заряду.*

Примеры:  $\text{H}^+$  (+1),  $\text{Fe}^{3+}$  (+3),  $\text{F}^-$  (-1),  $\text{Na}^+$  (+1).

3) *Степень окисления водорода в его соединениях с другими элементами равна +1.*

Примеры молекул, где водород имеет степень окисления +1:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , HF, HCl. Исключение составляют довольно редкие соединения — гидриды металлов (например, LiH), в которых степень окисления водорода равна -1, потому что электроотрицательность металлов меньше, чем у водорода.

4) *Степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи O—O.*

Примеры молекул, где кислород имеет степень окисления -2 (таких соединений кислорода — подавляющее большинство):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ . Положительную степень окисления кислород проявляет только в соединениях с фтором (например, в соединении  $\text{OF}_2$ , где степень окисления кислорода равна +2).

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

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

Эти правила полезны во многих случаях. Посмотрите, например, как с их помощью легко определяется степень окисления элемента с переменной (или неизвестной) валентностью по молекулярной формуле. Допустим, имеется соединение  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Какова степень окисления серы? Поскольку степень окисления водорода всегда (+1), а степень окисления кислорода (-2), то нетрудно подсчитать, что положительные и отрицательные степени окисления «уравновесят» друг друга в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_3$  тогда, когда степень окисления серы составит (+4). В этом случае алгебраическая сумма всех степеней окисления в молекуле равна нулю:

Степени окисления:  $\text{H}_2\overset{+1}{\text{S}}\overset{+4}{\text{O}}\overset{-2}{3}$   
 Сумма степеней окисления:  $(+6 - 6) = 0$

Действие этого правила можно показать и на примере реакции серы с кислородом, в которой электроны формально переходят от одного атома к другому:

Степени окисления:  $0 \quad 0 \quad +4 \quad -2$   
 Химическая реакция:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{S} \text{O}_2$   
 Сумма степеней окисления в  $\text{SO}_2$ :  $(+4 - 2 - 2) = 0$

До реакции сера и кислород имели одинаковую — нулевую степень окисления. В результате реакции степень окисления серы повысилась (+4). Значит, сера *окислилась*.

Степень окисления кислорода понизилась (–2), то есть кислород *восстановился*. Алгебраическая сумма всех степеней окисления в  $\text{SO}_2$  осталась равной нулю.

Подобных реакций с изменением степеней окисления реагирующих атомов — огромное множество. Все вместе они называются *окислительно-восстановительными реакциями*.

В последующих главах мы рассмотрим эти реакции подробнее, а пока еще раз разберемся в новых терминах.

Просто так трудно запомнить, какой процесс — отдачи или захвата электронов — называется окислением, а какой — восстановлением. Какой атом приобретает отрицательную, а какой — положительную степень окисления.

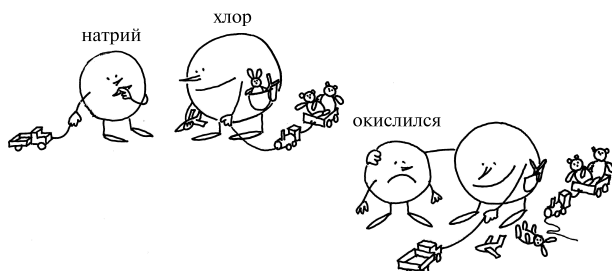


Рис. 3.11. Не совсем обычная запись уравнения химической реакции окисления натрия хлором (см. текст). Хлор — «отрицательный», он отбирает чужие электроны. Натрий «окислился» — это заметно по его кислой физиономии

Кому-то из вас поможет рисунок 3.11, который рассказывает о реакции между натрием и хлором так, как будто это случилось в «химическом детском саду». В этом «детском саду» порядки такие же, как и в обычном. У Хлора целых семь игрушек (электронов), Натрию же достался только грузовичок (один электрон). Но тут Хлор увидел у Натрия грузовичок и решил, что именно этой игрушки ему и не хватает! Хлор посильнее, поэтому грузовичок мгновенно оказался у него. А чтобы Натрий не ябедничал (у него такой *окислившийся* вид!), Хлор предложил поиграть вместе. Какое там! Конечно же все восемь игрушек подтащил поближе к себе, а Натрию только и остается, что стоять рядом с «окисленным» видом.

Итак, какова мораль? Хлор, конечно, *отрицательный*. Он отобрал чужую игрушку-электрон. Теперь у него *отрицательная* степень окисления. Натрий, безусловно, *окислился* — вон какой у него «кислый» вид. Но и от Хлора не отходит — игрушек-то больше нет! Чем не картина образования химической связи в типичной окислительно-восстановительной реакции?

Остается только добавить, что *восстанавливается* в таких реакциях *окислитель*, а *окисляется* — *восстановитель*. В нашей истории хлор — окислитель, а натрий — восстановитель.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Галогены → 6. Взаимодействие хлора с калием.

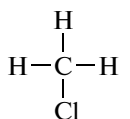
б) ... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды → 2. Горение магния в кислороде.

### Задачи

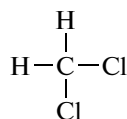
**3.25.** Пользуясь таблицей электроотрицательностей элементов и правилами для определения степеней окисления, определите степени окисления всех атомов в следую-

щих молекулах:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ .

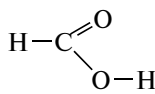
**3.26\***. Численное значение степени окисления, как вы знаете, может не совпадать с валентностью элемента. Ниже приведены структурные формулы нескольких соединений углерода. Напишите их молекулярные формулы и, пользуясь правилами для определения степеней окисления, определите степени окисления атомов углерода в каждой молекуле:



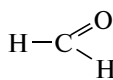
хлористый метил



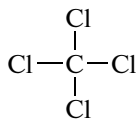
хлористый метилен



муравьиная кислота



муравьиный альдегид



четырёххлористый углерод

**3.27.** Определите степени окисления всех атомов в следующих молекулах:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{F}_2\text{O}_2$ .

### § 3.8. Кристаллы: ионные, металлические, молекулярные, атомные. Аллотропия

Мы уже говорили о том, что характер химической связи часто находит отражение в агрегатном состоянии и физических свойствах вещества. Такие ионные соединения, как хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , твердые и тугоплавкие потому, что между зарядами их ионов «+» и «-» существуют мощные силы электростатического притяжения.

Отрицательно заряженный ион хлора притягивает не только «свой» ион  $\text{Na}^+$ , но и другие ионы натрия вокруг себя. Это приводит к тому, что около любого из ионов находится не один ион с противоположным знаком, а несколько (рис. 3.12).

Фактически около каждого иона хлора располагается шесть ионов натрия, а около каждого иона натрия — шесть



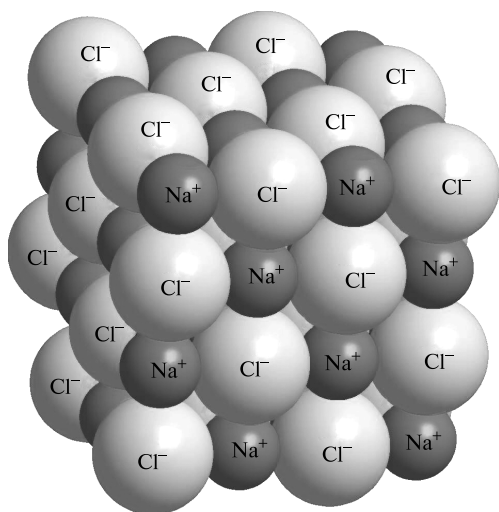


Рис. 3.12. Строение кристалла поваренной соли NaCl

ионов хлора. Такая упорядоченная упаковка ионов называется *ионным кристаллом*. Если в кристалле выделить отдельный атом хлора, то среди окружающих его атомов натрия уже невозможно найти тот, с которым хлор вступал в реакцию. Притянутые друг к другу электростатическими силами, ионы крайне неохотно меняют свое местоположение под влиянием внешнего усилия или повышения температуры. Но если хлорид натрия расплавить и продолжать нагревать в вакууме, то он испаряется, образуя двухатомные молекулы NaCl. Это говорит о том, что в ионных соединениях силы ковалентного связывания никогда не выключаются полностью.

По-другому устроены *металлические кристаллы*. Если рассмотреть кусочек металлического натрия, то обнаружится, что внешне он сильно отличается от поваренной соли. Натрий — мягкий металл, легко режется ножом, расплющивается молотком, его можно без труда расплавить в чашечке на спиртовке (температура плавления  $97,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В кристалле натрия каждый атом окружен восемью другими такими же атомами (рис. 3.13).

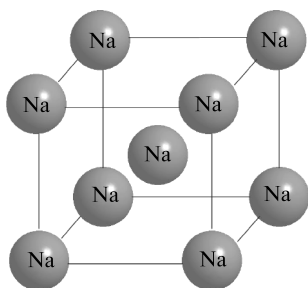


Рис. 3.13. Строение кристалла металлического Na

На рисунке 3.13 металлический кристалл выглядит достаточно простым, но на самом деле его электронное устройство сложнее, чем у кристаллов ионных солей. Из рисунка видно, что атом Na в центре куба имеет восемь ближайших соседей. Но это же можно сказать и о любом другом атоме в кристалле, поскольку все они одинаковы. Кристалл состоит из «бесконечно» повторяющихся фрагментов,

изображенных на этом рисунке. На внешней электронной оболочке элементов-металлов недостаточно электронов для образования полноценной «октетной» ковалентной или ионной связи. Поэтому в газообразном состоянии большинство металлов состоит из одноатомных молекул (т. е. отдельных, не связанных между собой атомов). Типичный пример — пары ртути. Таким образом, металлическая связь между атомами металлов возникает только в жидком и твердом агрегатном состоянии.

Описать металлическую связь можно следующим образом: часть атомов металла в образующемся кристалле отдает в пространство между атомами свои валентные электроны (у натрия это  $\dots 3s^1$ ), превращаясь в ионы (рис. 3.14). Поскольку все атомы металла в кристалле одинаковы, каждый из них имеет равные с другими шансы потерять валентный электрон. Иными словами, переход электронов между нейтральными и ионизированными атомами металла происходит без затрат энергии. Часть электронов при этом всегда оказывается в пространстве между атомами в виде «электронного газа». Эти электроны, во-первых, удерживают атомы металла на определенном равновесном расстоянии друг от друга. Во-вторых, они придают металлам характерный «металлический блеск» (электроны могут взаимодействовать с квантами света). В-третьих, электроны в межатомном пространстве обеспечивают металлам хорошую электропроводность. Высокая теплопроводность металлов тоже объясняется наличием подвижных электронов в меж-

атомном пространстве — они легко «откликаются» на изменения энергии и способствуют ее быстрому переносу в кристалле.

На примере металла натрия рассмотрим природу *металлической связи* с точки зрения представлений об атомных орбиталях. У атома натрия, как и у многих других металлов, имеется недостаток валентных электронов, зато имеются свободные валентные *орбитали*. Единственный  $3s$ -электрон натрия способен перемещаться на любую из свободных и близких по энергии соседних орбиталей. При сближении атомов в кристалле внешние орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему отданные электроны свободно перемещаются по всему кристаллу.

Однако «электронный газ» вовсе не беспорядочен, как может показаться. Свободные электроны в металлическом кристалле находятся на перекрывающихся орбиталях и в какой-то мере обобществляются, образуя подобие ковалентных связей. У натрия, калия, рубидия и других металлических  $s$ -элементов обобществленных электронов просто мало, поэтому их кристаллы непрочные и легкоплавкие. С увеличением числа валентных электронов прочность металлов, как правило, возрастает. В конце параграфа мы еще вернемся к этому вопросу.

Таким образом, металлическую связь склонны образовывать элементы, атомы которых на внешних оболочках имеют мало валентных электронов. Эти валентные электроны, осуществляющие металлическую связь, обобществлены настолько, что могут перемещаться по всему металлическому кристаллу и обеспечивают высокую электропроводность металла.

Кристалл NaCl не проводит электрический ток, потому что в пространстве между ионами нет свободных электронов. Все электроны, отданные атомами натрия, прочно удерживают около себя ионы хлора. В этом одно из существенных отличий ионных кристаллов от металлических.

То, что вы теперь знаете о металлической связи, позволяет объяснить и высокую ковкость (пластичность) большинства металлов. Металл можно расплющить в тонкий лист, вытянуть в проволоку. Дело в том, что отдельные слои

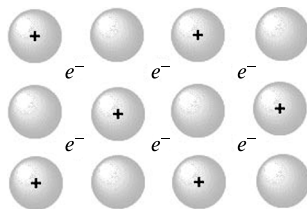


Рис. 3.14. Упрощенная модель электронного строения металлического кристалла

из атомов в кристалле металла могут относительно легко скользить один по другому: подвижный «электронный газ» постоянно смягчает перемещение отдельных положительных ионов, экранируя их друг от друга (рис. 3.14).

Разумеется, ничего подобного нельзя сделать с поваренной солью, хотя соль — тоже кристаллическое вещество. В ионных кристаллах валентные электроны прочно связаны с ядром атома (рис. 3.12). Сдвиг одного слоя ионов относительно другого приводит к сближению ионов одинакового заряда (рис. 3.15) и вызывает сильное отталкивание между ними, в результате чего происходит разрушение кристалла (NaCl — хрупкое вещество).

Еще один вид кристаллов — это так называемые *молекулярные кристаллы*. «Строительными деталями» в них выступают отдельные молекулы, которые удерживаются рядом друг с другом силами межмолекулярного взаимодействия.

Такие силы могут иметь различную природу. Например, у воды это водородные связи (мы еще вернемся к ним в § 7.4). Молекулы также могут связываться друг с другом слабым электростатическим диполь-дипольным взаимодействием, то есть притяжением разноименных частичных зарядов, как в кристаллических органических веществах. Это могут быть и межмолекулярные силы, возникающие при поляризации одних молекул другими в результате случайного перераспределения электронной плотности в одной из молекул. Такое взаимодействие называется *индукционным* или *наведенным*. Например, молекулы  $I_2$  неполярные, но состоят из «больших» (относительно, конечно) атомов, электронные оболочки которых легко поляризуются под

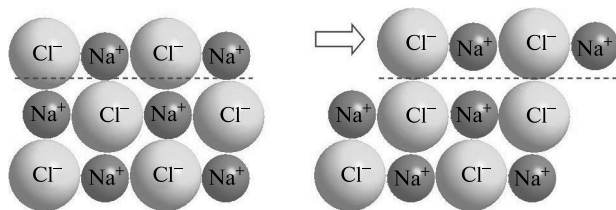


Рис. 3.15. Сдвиг слоев ионного кристалла вызывает появление больших сил отталкивания между одноименными ионами и разрушение кристалла

влиянием соседних частиц или стенок сосуда. Силы межмолекулярного взаимодействия слабее настоящих химических связей, поэтому молекулярные кристаллы непрочные. В принципе эти же силы удерживают молекулы друг около друга и в жидкостях, и молекулярные кристаллы обычно легко плавятся или даже возгоняются. Возгонка — переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое (посмотрите видеоопыт в конце параграфа).

Но если температура не велика (ниже точки плавления или возгонки), то молекулы собираются в упорядоченные каркасы, где каждая из них ориентирована в пространстве строго определенным образом. Хороший пример — молекулярные кристаллы льда, в которых молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  располагаются в строгом порядке относительно друг друга (рис. 3.16).

Наконец, существуют очень прочные кристаллы, в которых атомы в решетке удерживаются прочными ковалентными связями. Такие кристаллы называются *ковалентными*

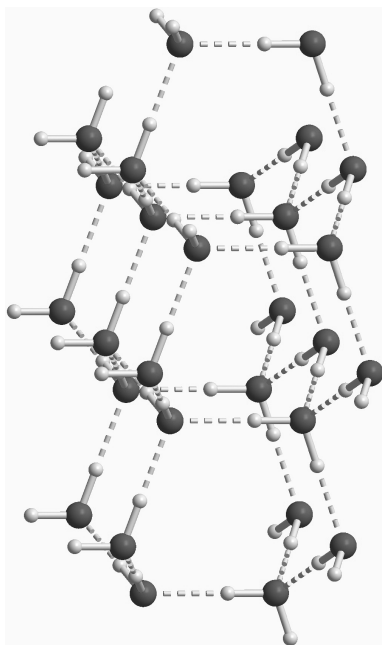


Рис. 3.16. Модель растущего кристалла льда (темные шарики — атомы кислорода, светлые (более мелкие) шарики — атомы водорода в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ ). Отдельные молекулы воды связаны друг с другом водородными связями (показаны пунктирными линиями) в строгом порядке. Это приводит к причудливым симметричным формам кристаллов (вспомните форму снежинок). Лед — молекулярный кристалл.

ми каркасными кристаллами, или атомными кристаллами. Мельчайшими структурными частицами в них являются отдельные атомы, связанные ковалентными или полярными ковалентными связями в «бесконечный» трехмерный каркас. Благодаря этому вещества с атомной кристаллической решеткой обладают высокой механической прочностью, не имеют запаха и нерастворимы в воде.

На рис. 3.17 изображен фрагмент атомной кристаллической решетки оксида кремния  $\text{SiO}_2$  (песок, кварц). Атомы кремния и кислорода здесь связаны между собой прочными полярными ковалентными связями. Как мы видим, атомы связаны только простыми связями и структура  $\text{SiO}_2$  совсем не такая, как у углекислого газа  $\text{CO}_2$ , который состоит из отдельных молекул  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  с двойными связями. Кремний не склонен образовывать двойные (и вообще кратные) связи. Вероятно, немалую роль в этом играет относительно большой размер атомов кремния. Вы уже знаете, что двойные связи более короткие, чем простые, и хорошо «работают» только на малых расстояниях между ядрами. Большой диаметр атомов кремния препятствует образованию кратных связей.

Если бы  $\text{SiO}_2$  был устроен так же, как  $\text{CO}_2$ , то был бы, скорее всего, газообразным. В этом случае мы лишились бы не только песчаных пляжей, стекла, керамики, многих драгоценных камней (таких как горный хрусталь и аметист), но и бетонных сооружений и еще множества строительных материалов, в состав которых входит оксид кремния. Кроме того, с поверхности Земли исчезло

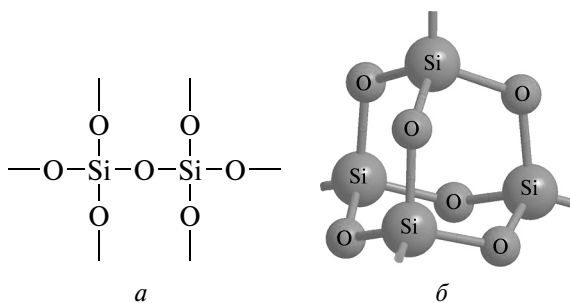


Рис. 3.17. Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  — фрагмент структурной формулы (а) и строение атомного кристалла (б)

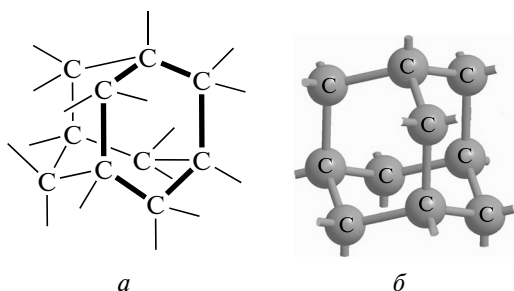
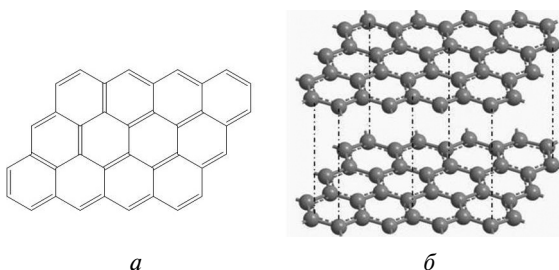


Рис. 3.18. Структурная формула алмаза (а) и строение его атомного кристалла (б)

бы огромное количество силикатных минералов. Даже трудно представить последствия, которые имело бы небольшое уменьшение линейных размеров атомов кремния!

Еще один очень известный атомный кристалл — это алмаз (рис. 3.18). Он состоит только из одного элемента углерода — того же самого, из которого состоят обыкновенная сажа и графит. В алмазе каждый четырехвалентный атом углерода связан с другим атомом углерода ковалентной связью и количество таких связанных в каркас атомов чрезвычайно велико. Алмаз можно было бы назвать гигантской молекулой, если бы к молекулам не предъявлялось требование иметь постоянный состав. Атомы углерода в алмазе образуют изогнутые шестичленные кольца. При этом каждый атом углерода находится в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого — другие углеродные атомы, связанные с ним ковалентными связями. Углы между связями составляют  $109^\circ$  — как в математическом тетраэдре.

В кристалле графита атомы углерода связаны по-иному (рис. 3.19). Они объединены в слои, состоящие из плоских шестиугольников. В первом приближении можно представить, что в этих шестиугольниках атомы углерода связаны между собой чередующимися простыми и двойными связями. Расстояние между отдельными слоями в графите довольно велико, а силы взаимодействия между ними довольно слабы (в основном это слабые межмолекулярные связи, показанные вертикальными пунктирными линиями), поэтому графит может расщепляться на тонкие че-



*Рис. 3.19.* Структурная формула участка одного углеродного слоя графита (*а*) и пространственное расположение атомов в кристаллической решетке графита (*б*). Внутри слоев атомы углерода связаны друг с другом прочными ковалентными связями, а между слоями действуют гораздо более слабые силы межмолекулярного взаимодействия

шуйки. При легком нажатии чешуйки легко прилипают к бумаге — вот почему из графита делают грифели карандашей. Графит и алмаз очень несхожи по своим свойствам, хотя состоят из одного и того же элемента — углерода.

Вы можете провести простой опыт, когда в очередной раз будете точить карандаш. Разотрите между пальцами немного грифельного порошка — на ощупь он будет жирным. Капельки воды не смачивают графит — проверьте это на испачканных графитом пальцах. Графит и алмаз — ближайшие родственники, хотя и обладают разными свойствами.

Графит — непрочное вещество, его легко превратить в порошок. Совсем другие свойства проявляет алмаз. Он настолько тверд, что оставляет царапины на большинстве материалов. Алмаз проверяют на подлинность, царапая им стекло. Другой метод определения подлинности алмаза таков: если напылить на грань алмаза мелкие капли воды, то они не растекаются по грани, потому что неполярный ковалентный алмаз, как и графит, не притягивает полярные молекулы воды. Все поддельные (не путайте с искусственными!) алмазы можно сделать только из соединений с полярными ковалентными связями. По их поверхности вода растекается так же легко, как по чистому стеклу.

Когда химический элемент образует два или больше простых веществ, различных по строению и свойствам,



такое явление называется *аллотропией*. Графит и алмаз — две аллотропные модификации углерода. Аллотропные модификации при определенных условиях могут переходить друг в друга. Например, при очень высоких давлениях и температурах графит может переходить в алмаз. Именно так из графита делают искусственные алмазы.

Искусственные алмазы не пригодны для ювелирных изделий — они мелкие и черного цвета. Но для промышленных нужд такие алмазы являются очень ценным сырьем. Пылевидный алмазный порошок можно получить и взрывом (в закрытой камере) специальных взрывчатых веществ, содержащих углерод. Возникновение природных алмазов в недрах Земли, вероятно, тоже происходит под влиянием огромных температур и давлений, но в течение неизмеримо более длительного времени.

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

Например, титан  ${}_{22}\text{Ti} (...4s^2 3d^2)$  — чрезвычайно прочный металл, плавится при 1668 °С; железо  ${}_{26}\text{Fe} (...4s^2 3d^6)$  плавится при 1539 °С; вольфрам  ${}_{74}\text{W} (...6s^2 5d^4)$  используют при создании сверхпрочных и жаростойких сплавов, его температура плавления 3420 °С. Но если *d*-оболочки полностью заполнены (здесь есть некоторая аналогия с благородными элементами), то атомы металлов проявляют гораздо меньшую склонность к связыванию. Например, цинк  ${}_{30}\text{Zn} (...4s^2 3d^{10})$  и кадмий  ${}_{48}\text{Cd} (...5s^2 4d^{10})$  — непрочные и легкоплавкие, а ртуть  ${}_{80}\text{Hg} (...6s^2 5d^{10})$  при комнатной температуре — жидкий металл, притом легко испаряющийся.

## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Металлы → Щелочные и щелочноземельные металлы → 4. Приготовление жидкого сплава натрия и калия.

... → Галогены → 10. Возгонка йода.

### § 3.9. Кристаллические решетки

Итак, кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных местах в кристалле. При мысленном соединении этих точек линиями получаются пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются *узлами* кристаллической решетки. Как мы уже знаем, в узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Эти частицы колеблются в узлах решетки около своего положения равновесия. Если кристалл нагревать, амплитуда (размах) колебаний возрастает и кристаллическое тело расширяется.

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

Например, в предыдущем параграфе на рисунке 3.13 изображено строение кристалла металлического натрия. Каждый атом в этом кристалле имеет восемь ближайших соседей. Таким образом, координационное число натрия в металлическом кристалле равно 8.

Точно такое же координационное число у ионов цезия и хлора в кристалле CsCl. Кристалл CsCl построен как бы из вложенных друг в друга кубиков двух разных сортов. Например, можно нарисовать кубик с вершинами из ионов цезия, и тогда в центре окажется ион

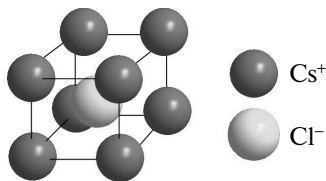


Рис. 3.20. Строение кристалла хлористого цезия CsCl. Координационное число 8 по цезию и по хлору

хлора (как на рис. 3.20). Но если вы представите восемь ионов хлора и мысленно соедините их линиями, то получится кубик с вершинами из ионов хлора, в центре которого окажется ион цезия.

Чаще всего кристаллические решетки изображают таким образом, чтобы показать только взаимное расположение частиц, но не их размеры.

Если продолжить рисование кристаллической решетки CsCl, то обнаружится, что она состоит из повторяющихся одинаковых структурных единиц — «кирпичиков». Такая структурная единица называется *элементарной ячейкой*.

Чтобы правильно нарисовать элементарную ячейку, надо поместить в ее центр любую частицу и расположить вокруг нее *только ближайшие соседние частицы* в соответствии с координационным числом. Неопытный химик (но не мы!) при рассмотрении элементарной ячейки кристалла CsCl (рис. 3.20) может прийти к выводу, что в соединении на один атом хлора приходится восемь атомов цезия (или наоборот, если нарисовать ячейку с атомом цезия в середине). Но мы с вами знаем, что это не так: в соединении CsCl соотношение цезия и хлора 1 : 1, а элементарная ячейка служит для описания структурных особенностей кристалла, а не состава соединения.

Для кристалла NaCl, где координационное число 6 как для катиона, так и для аниона, элементарная ячейка будет выглядеть иначе (рис. 3.21). Каждой элементарной ячейке соответствует свой способ *плотной упаковки*.

Элементарной ячейке NaCl соответствует *гранецентрированная* кубическая упаковка, а рассмотренной выше ячейке кристалла CsCl — *объемноцентрированная* кубическая упаковка. Названия упаковок говорят сами за себя: у гранецентрированной есть частица в центре каждой грани куба, а у объемноцентрированной — частица находится в центре куба.

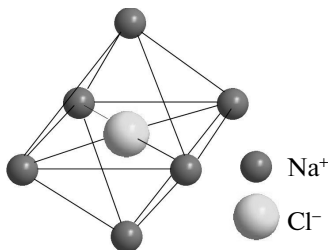


Рис. 3.21. Элементарная ячейка кристалла NaCl. Координационное число 6 по натрию и по хлору

Существуют и другие способы плотной упаковки. Интересно, что виды плотных упаковок и элементарных ячеек универсальны, то есть могут встречаться в любых кристаллах — ионных, молекулярных и т. д. От способа плотной упаковки зависит форма кристалла. А цвет, прочность, температура плавления и многие другие физические свойства зависят от частиц, которые составляют кристаллическую решетку, и способа их связывания друг с другом.

Это порождает многообразие форм кристаллов, которые нередко очень красивы. Чтобы кристалл «показал» свою настоящую форму, он должен быть *монокристаллом* — то есть *одним* кристаллом, во всем объеме которого кристаллическая решетка не имеет дефектов. Большинство кристаллов, с которыми мы сталкиваемся в быту (поваренная соль), — это *поликристаллы*, то есть множество сросшихся мелких кристаллов, которые по внешнему виду иногда трудно отличить от обычного порошка какого-нибудь *аморфного* (не кристаллического) соединения. В горных минералах монокристаллы встречаются потому, что природа имела достаточно времени для выращивания таких кристаллов буквально по «частичке» — из расплавов или растворов глубоко в недрах Земли, где температура, давление и другие внешние условия менялись очень медленно.

Мир кристаллов настолько красив, что даже обычно сдержанные ученые-химики иногда описывают его не сухим языком научных статей, а скорее поэтическими категориями. Посмотрите, с каким восхищением пишет о строении кристаллов норвежский химик Юхан Фогт:

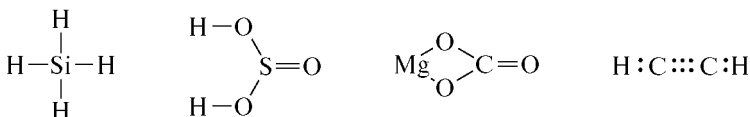
«Представьте себе двести замечательных скрипачей, играющих одну и ту же пьесу на прекрасно настроенных инструментах, но не в унисон. Результат будет не из приятных, и даже человек с хорошим слухом не поймет, что они играют. Аналогичную музыку издают молекулы газов, жидкостей и обычных твердых тел... В отличие от этого кристалл подобен оркестру, руководимому блестящим дирижером; за движениями дирижера следят глаза всех музыкантов, и все смычки повинуются каждому мановению его руки... Для меня музыка физических законов звучит самым полным и сильным аккордом именно в области науки о кристаллах».

## Интернет:

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН: [www.fmm.ru](http://www.fmm.ru), разделы «коллекции» и «галерея», подраздел «кристаллы».

### Задачи к главе 3

**3.28.** Напишите молекулярные формулы следующих соединений:



**3.29.** Напишите формулы Льюиса для атомов или ионов: Cl, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ar, S<sup>2-</sup>.

**3.30.** Напишите формулы Льюиса для молекул BaCl<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> (в этой молекуле нет связи S—S).

**3.31.** Составьте по валентностям молекулярные формулы соединений: а) алюминия Al с кислородом, б) фосфора P (V) с кислородом, в) железа Fe (II) с серой S (II), г) железа Fe (III) с кислородом.

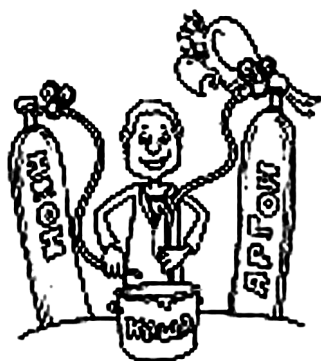
**3.32.** Предскажите валентность элемента франция (Fr, заряд ядра  $Z = 87$ ) по его электронной формуле.

**3.33\*.** Теоретически предскажите постоянную или переменную валентность у элемента селена Se (заряд ядра  $Z = 34$ ). Для обоснования используйте орбитальную диаграмму валентной оболочки селена.

**3.34.** Кварц и песок представляют собой оксид кремния SiO<sub>2</sub>. Какое это соединение — ионное или полярное ковалентное? Для решения воспользуйтесь таблицей электроотрицательностей.

**3.35.** Какое из двух соединений ковалентное, а какое — полярное ковалентное: F—F, Cl—F?

**3.36.** Хлорид натрия NaCl растворим в воде, его температура плавления 801 °С. Фосфид алюминия AlP нерастворим в воде, его температура плавления более 1700 °С. Объясните различия в физических свойствах этих соединений с точки зрения строения их кристаллических реше-



ток. Какой тип кристаллической решетки (ионная, атомная, металлическая, молекулярная) наиболее вероятен для фосфида алюминия? Велика ли разница электроотрицательности между алюминием и фосфором?

3.37\*. История в картинках (рис. 3.11) имела продолжение. Не успел Хлор наиграться электронами, как в «детский сад» пришли, держась за руки, два брата-хулигана и все игрушки-электроны мигом

оказались у них. Кто эти братья-разбойники? Придумайте для них химическую формулу (подсказка: это двухатомная молекула). Напишите уравнение химической реакции с участием бедолаг Натрия, Хлора и братьев-хулиганов. Кто в этой реакции — восстановитель?

3.38. Однажды Юх допоздна засиделся в лаборатории и захотел есть. В шкафу он нашел только банку с овсом, которым кормили лабораторного попугая. Сварив овсяную кашу, Юх обнаружил, что в лаборатории нет ни крошки соли. В поисках хоть какой-нибудь склянки с этикеткой «NaCl» он наткнулся на баллоны с неоном и аргоном. И тут его осенило: «Если  $\text{Na}^+$  имеет электронную оболочку неона, а  $\text{Cl}^-$  аргона, то смесью этих двух газов можно вполне посолить кашу!» Быстро присоединив баллоны к кастрюле, Юх начал пробулькивать равные объемы неона и аргона сквозь кашу, одновременно пробуя ее ложкой. К его глубокому разочарованию, каша оказалась не соленой, хотя вся была наполнена пузырьками неона и аргона. В результате ужин съел попугай.

Какие две серьезные ошибки допустил Юх? Одну из них мог бы объяснить химик, а другую — инженер по технике безопасности.

## *Глава 4*

# ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

### § 4.1. Электронные оболочки атомов и Периодический закон

Теперь, когда мы умеем составлять электронные формулы самых разных элементов и знаем основные типы химической связи, можно сравнить элементы между собой и выбрать среди них те, которые проявляют похожие химические свойства.

О каких свойствах пойдет речь? Это может быть валентность, степень окисления, тип химической связи, формулы соединений с водородом и кислородом, окислительные и восстановительные свойства.

Мы уже знаем, что химические свойства элемента определяются его внешней электронной оболочкой. Поскольку именно эти внешние электроны ответственны за образование связей с другими атомами, такие электроны называются валентными электронами.

Выберем среди элементов те, которые имеют похожие валентные оболочки. Для этого нам потребуются электронные формулы, которые вы умеете составлять исходя из числа электронов в атоме (а их число, как вы помните, совпадает с зарядом ядра).

Водород Н (заряд ядра  $Z = 1$ ) имеет валентную оболочку  $1s^1$ . Аналогичную валентную оболочку, только на более далеком от ядра уровне  $2s^1$ , имеет элемент литий Li ( $Z = 3$ ). Валентную оболочку  $3s^1$  имеет элемент натрий Na ( $Z = 11$ ), валентную оболочку  $4s^1$  — элемент калий К ( $Z = 19$ ), оболочку  $5s^1$  — рубидий Rb ( $Z = 37$ ), оболочку  $6s^1$  — цезий Cs ( $Z = 55$ ) и, наконец, самую удаленную от ядра валентную оболочку такого типа  $7s^1$  имеет элемент франций Fr ( $Z = 87$ ) — таблица 4.1.

Таблица 4.1

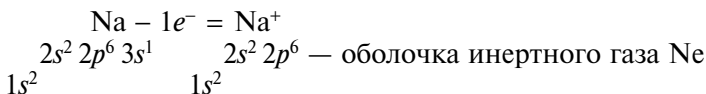
**Одна из групп элементов с похожими валентными оболочками**

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

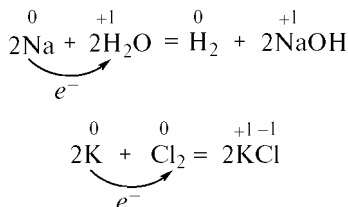
Все эти элементы должны иметь сходные химические и физические свойства. Во-первых, они должны быть *одновалентны*, потому что могут отдавать с внешнего уровня только *один* электрон для образования *одной* пары электронов, поделенной с атомом какого-нибудь другого элемента.

Во-вторых, все перечисленные элементы должны охотно *отдавать* свой единственный внешний электрон в химических реакциях с другими атомами. Действительно, для них это самый быстрый путь приобретения завершенной электронной оболочки, подобной внешней оболочке одного из инертных газов. Например, металл натрий должен легко превращаться в ионы натрия  $\text{Na}^+$ :





Иными словами, все перечисленные в таблице 4.1 элементы должны быть хорошими *восстановителями*, легко отдающими свои электроны окислителям. В своих соединениях с другими элементами они, как уже отмечалось выше, должны быть одновалентны, а в ионных соединениях существовать в виде однозарядных *положительных* ионов. Чаще всего их степень окисления должна быть равна +1. Покажем это на примерах изменения степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях с участием Na и K:



В-третьих, сами эти элементы должны быть *металлами*, потому что их атомы могут связываться между собой только *металлической связью*. Как вы помните, малое число валентных электронов не дает возможности атомам элемента связаться между собой *октетными*, завершенными молекулярными электронными оболочками, поэтому они образуют ионную кристаллическую решетку, которую омывает «электронный газ» (именно такой вид химической связи называется металлической связью).

Исключение должен составлять *водород* — ему до завершенной электронной оболочки  $1s^2$  не хватает всего одного электрона, поэтому атом водорода образует с другим атомом водорода не металлическую, а обыкновенную ковалентную связь  $\text{H}:\text{H}$ .

Таким образом, несмотря на некоторые различия в свойствах, все элементы из таблицы 4.1 можно считать определенной *группой* схожих между собой элементов.

Но в этом случае зададимся вопросом: если Li ( $Z = 3$ ) и Na ( $Z = 11$ ) являются *однотипными* элементами, то что

происходит «на пути» от Li к Na, то есть при возрастании заряда ядра от 3 до 11? Какие свойства имеют элементы с  $Z = 4, 5, 6, \dots, 10$ ?

Оказывается, свойства этих элементов меняются *постепенно* — по мере заполнения внешних электронных оболочек все возрастающим числом электронов. Но только до определенного предела! Элемент с зарядом ядра  $Z = 10$  (инертный газ неон) уже очень сильно отличается по своим свойствам от элемента Li, но буквально следующий за неоном элемент Na ( $Z = 11$ ) является химическим аналогом лития!

Это явление легко объяснимо с точки зрения электронного строения атомов. Действительно, если электронные уровни заполняются от элемента к элементу *постепенно*, то рано или поздно электронные конфигурации внешних электронных оболочек должны *повторяться*. А раз так, то должны повторяться и химические особенности в поведении элементов.

Поясним это рисунком 4.1 на примере элементов от  $Z = 3$  (Li) до  $Z = 11$  (Na) и далее до элемента с  $Z = 19$  (K):

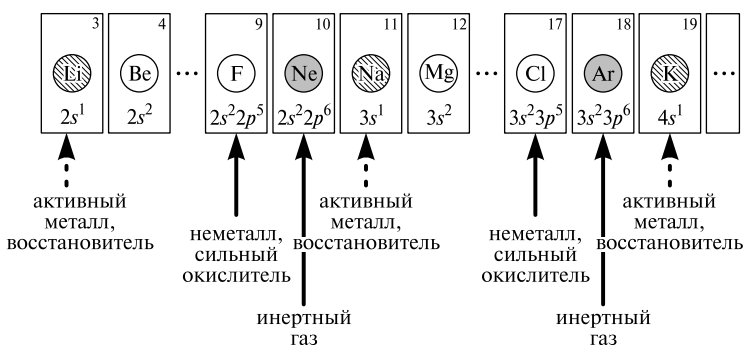


Рис. 4.1. Периодическая закономерность в изменении химических свойств элементов при расположении в ряд элементов с зарядом ядра от  $Z = 3$  до  $Z = 19$

Таким образом, в изменении свойств элементов наблюдается определенная *периодичность*, которая выражается в том, что по мере заполнения электронных оболочек *свойства элементов периодически повторяются*.

Разумеется, речь не идет об абсолютно точном повторении. Например, у калия валентный электрон находится гораздо дальше от ядра, чем у натрия и у лития. Поэтому калий — более активный восстановитель. Он легче отдает свой внешний электрон другим элементам по сравнению с натрием и литием. Это можно наблюдать и в опыте: калий более бурно реагирует с водой (посмотрите опыт «а» в конце параграфа). Таковы различия у однотипных элементов: Li, Na, K.

Итак, в ряду от лития до калия (рис. 4.1) свойства элементов монотонно изменяются и *периодически* повторяются. Натрий и калий повторяют свойства лития, магний в чем-то повторяет свойства бериллия, хлор повторяет свойства фтора, а аргон — неона.

Но, например, магний, хлор и аргон сильно отличаются друг от друга по химическим свойствам. Итак, переходя от элемента к элементу на рис. 4.1, мы наблюдаем, что их свойства меняются постепенно от свойств активного металла до свойств инертного газа, но неизбежно периодически повторяются.

***Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с зарядом ядер их атомов.***

Мы только что сформулировали *Периодический закон* в его современной трактовке. Этот фундаментальный закон природы был открыт великим русским химиком Д.И. Менделеевым в 1869 году — задолго до изучения строения атома. С первоначальной формулировкой Периодического закона мы познакомимся после того, как рассмотрим Периодическую таблицу элементов.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Металлы → Щелочные и щелочноземельные металлы → 1. Взаимодействие щелочных металлов с водой.

## § 4.2. Периодическая таблица элементов

Периодическая таблица элементов является графическим выражением Периодического закона. Существует несколько форм Периодической таблицы. Давайте попробуем на основе электронного строения атомов составить пока не всю таблицу, а хотя бы ее часть.

Наверняка многие из вас уже догадались, что точно так же, как можно объединить в одну *группу* элементы с валентными оболочками типа  $s^1$ , объединяются между собой в другие группы и элементы с типом оболочек  $s^2$ , и элементы с типом оболочек  $s^2p^1$  и так далее.

Сколько же может быть таких *групп* похожих по своим свойствам элементов? Давайте попробуем записывать элементы в строчку по мере заполнения их электронных оболочек. При этом будем делать «перенос» на новую строку всякий раз, когда оболочка уровня заполняется полностью. В этом случае элементы расположатся друг под другом так, что в каждой вертикальной колонке окажется по группе похожих по своим свойствам элементов (табл. 4.2).

Мы не станем пытаться использовать для этого все известные на сегодняшний день элементы — ведь пока нам важно понять лишь общие закономерности построения таблицы Д.И. Менделеева.

Элемент гелий (He), на первый взгляд, имеет электронное сходство с бериллием (Be), магнием (Mg) и кальцием (Ca), а не с неоном (Ne) и аргоном (Ar). Тем не менее, в таблице 4.2 гелий надо переместить в VIII группу, как это и сделано в настоящей Периодической таблице. Чем же это объясняется?

Дело в том, что внешняя оболочка гелия  $1s^2$  — *завершенная* электронная оболочка. На следующем (втором) электронном уровне оболочка бериллия  $2s^2$  уже не является завершенной, поскольку здесь помимо  $2s$ -подуровня нужно заполнять электронами еще и  $2p$ -подуровень.

Завершенные электронные оболочки характерны для инертных газов, поэтому элемент гелий следует поместить в группу, где собраны все инертные элементы с завершенными электронными оболочками.

Таблица 4.2

## Объединение в группы элементов, близких по электронному строению внешних оболочек

Валентная оболочка	$s^1$	$s^2$	$s^2 p^1$	$s^2 p^2$	$s^2 p^3$	$s^2 p^4$	$s^2 p^5$	$s^2 p^6$	
Группы $\longrightarrow$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Электронный Элемент $Z$	$1s^1$ H 1	$1s^2$ He 2	На 1-м уровне нет $p$ -орбиталей						Гелию лучше быть здесь?
Электронный Элемент $Z$	$2s^1$ Li 3	$2s^2$ Be 4	$2s^2 p^1$ B 5	$2s^2 p^2$ C 6	$2s^2 p^3$ N 7	$2s^2 p^4$ O 8	$2s^2 p^5$ F 9	$2s^2 p^6$ Ne 10	
Электронный Элемент $Z$	$3s^1$ Na 11	$3s^2$ Mg 12	$3s^2 p^1$ Al 13	$3s^2 p^2$ Si 14	$3s^2 p^3$ P 15	$3s^2 p^4$ S 16	$3s^2 p^5$ Cl 17	$3s^2 p^6$ Ar 18	
Электронный Элемент $Z$	$4s^1$ K 19	$4s^2$ Ca 20	и так далее						

Группы элементов								
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1 водород H 1,0079							3 гелий He 4,0026	
3 литий Li 6,941	4 бериллий Be 9,01218	5 бор B 10,81	6 углерод C 12,011	7 азот N 14,0067	8 кислород O 15,9994	9 фтор F 18,9984	10 неон Ne 20,179	
11 натрий Na 22,98977	12 магний Mg 24,305	13 алюминий Al 26,98154	14 кремний Si 28,0855	15 фосфор P 30,97376	16 сера S 32,06	17 хлор Cl 35,453	18 аргон Ar 39,948	
19 калий K 39,0983	20 кальций Ca 40,08	и так далее						

Рис. 4.2. Часть Периодической таблицы Д.И. Менделеева, построенная на основании данных таблицы 4.2

Таблица 4.2 пока еще лишь отдаленно напоминает Периодическую таблицу элементов Д.И. Менделеева. Давайте приведем ее к более привычному для химиков виду (рис. 4.2). Мы получим только часть Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева, но она уже содержит многие важные детали, в которых нам необходимо разобраться.

***Горизонтальные строчки Периодической таблицы называются периодами, а вертикальные — группами.***

В группах собраны элементы с похожими химическими свойствами, а в периодах химические свойства постепенно изменяются.

Если сравнить между собой элементы разных периодов, то можно отметить важную особенность.

***Номер периода, в котором находится элемент, совпадает с номером его валентной оболочки. Эта валентная оболочка постепенно заполняется от начала к концу периода.***

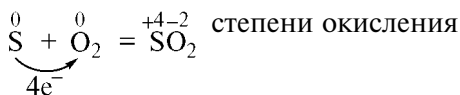
В этом заключается физический и химический смысл номера периода. Как же изменяются свойства элементов одного периода?

В левой части периодов элементы проявляют ярко выраженные восстановительные свойства. Большинство из этих элементов являются металлами (Li, Na, Mg, Ca).

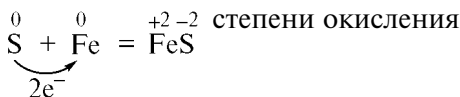
В правой части собраны типичные неметаллы, обладающие окислительными свойствами (O, F, Cl).

В середине периодов располагаются элементы, обладающие как восстановительными, так и окислительными свойствами. Эти окислительные или восстановительные свойства зависят от того, с каким элементом они реагируют.

Например, если сера (S) реагирует с сильным окислителем (кислородом), то проявляет восстановительные свойства:



А при взаимодействии с сильным восстановителем (например, с железом) сера играет роль окислителя:



Периоды объединяют в себе *несхожие* по своим свойствам элементы. Тем не менее все периоды подчиняются важной общей закономерности:

***Каждый период Периодической таблицы начинается активным металлом и заканчивается инертным газом.***

О том, какой электронный признак объединяет элементы в *группы*, мы уже знаем: элементы во всех группах имеют *одинаковое* электронное строение *внешних* электронных оболочек.

***Номер группы совпадает с числом валентных электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей.***

Поэтому номер группы часто совпадает с валентностью элементов. Например, номер группы совпадает с валентностью *s*-элементов и с наибольшей возможной валентностью *p*-элементов. В этом заключается физический смысл *номера группы*.

Некоторые группы Периодической таблицы имеют традиционные названия (таблица 4.3). Элементы I группы (за исключением водорода) называются *щелочными* металлами, элементы II группы — *щелочноземельными* металлами, элементы VI и VII групп — *халькогенами* и *галогенами*. О происхождении таких традиционных названий мы уже либо рассказывали (например, о *благородных газах*), либо еще расскажем в главах, которые специально посвящены этим элементам.

Следует рассказать о несколько особом положении водорода в Периодической таблице. Водород имеет электронную конфигурацию  $1s^1$ . Этому элементу в Периодической таблице в равной степени подходит место и в I группе (где щелочные металлы могут легко отдавать свой единственный *s*-электрон), так и в VII группе (где элементам достаточно принять 1 электрон для *завершения* внешней оболочки). Поэтому водород формально можно поместить в любую из этих групп. Оба варианта будут правильными.

Таблица 4.3

**Групповые названия элементов**

Группа	Название	Элементы	Внешняя оболочка
I	Щелочные металлы	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	$s^1$
II	Щелочноземельные металлы	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	$s^2$
III	Нет группового названия		$s^2p^1$
IV	Нет группового названия		$s^2p^2$
V	Нет группового названия		$s^2p^3$
VI	Халькогены	O, S, Se, Te, Po	$s^2p^4$
VII	Галогены	F, Cl, Br, I, At	$s^2p^5$
VIII	Благородные газы	Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	$s^2p^6$



Каждая клеточка Периодической таблицы несет определенную информацию об элементе, которую надо уметь читать. Во многих изданиях Периодической таблицы  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементы выделяют разными цветами. Цвета носят вспомогательный характер и в разных изданиях таблицы могут быть разными. Но вы должны одинаково хорошо ориентироваться и в черно-белой таблице.

Рассмотрим какую-нибудь отдельную клеточку Периодической таблицы. Прежде всего найдем латинский символ и русское название элемента. Здесь же приводится такая важная характеристика элемента, как его относительная атомная масса (атомный вес). В клеточке мы также обязательно найдем число, обозначающее заряд ядра  $Z$ .

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

Многие из вас наверняка заметили, что среди порядковых номеров элементов от 1-го до 112-го в Периодической таблице нет перерывов. Это означает, что все грядущие открытия новых элементов возможны только для элементов с порядковым номером больше 112, а все клеточки с меньшими номерами уже заполнены и здесь не следует ожидать открытий каких-нибудь новых элементов. До появления Периодической таблицы это вполне ясное нам с вами обстоятельство совсем не было очевидным, и поиски многих новых элементов велись химиками практически вслепую.

Совпадение зарядов ядер  $Z$  с порядковыми номерами элементов является чрезвычайно важным фактом. Периодическая таблица была составлена Д.И. Менделеевым в 1869 году, а заряды ядер атомов элементов научились определять только в 1914 году.

Совпадение говорит прежде всего о том, что перед нами не просто один из способов систематизации элементов (таких было немало в истории химии), а фундаментальный закон природы, записанный Д.И. Менделеевым в виде Периодической таблицы.

В качестве примера рассмотрим клеточку под номером 12 — ее занимает элемент магний (Mg). Магний имеет порядковый (атомный) номер 12 и такой же заряд ядра  $Z$ .

Его относительная атомная масса (атомный вес) составляет 24,305.

Магний — *s*-элемент, находящийся во II группе, поэтому он должен быть *металлом* (ведь всем металлам далеко до завершения внешнего электронного уровня). Его валентность в соединениях с другими элементами должна быть равной номеру группы, то есть II. Например, формула соединения магния с кислородом (оксида магния) должна быть такой: MgO.

По своим химическим свойствам ближайшими аналогами магния являются его соседи по II группе Периодической таблицы — бериллий (Be) и кальций (Ca). Оба они двухвалентны, а формулы их оксидов соответственно BeO и CaO.

Это лишь часть полезной информации об элементе, которую можно получить, заглянув в Периодическую таблицу.

## Задачи

**4.1.** Напишите электронные формулы внешних оболочек следующих элементов:  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{15}\text{P}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_{34}\text{Se}$ ,  ${}_{52}\text{Te}$ . Три элемента из этого ряда являются химическими аналогами (проявляют похожие химические свойства). Какие это элементы?

**4.2.** Между собой реагируют элементы: а) сурьма и азот; б) алюминий и хлор. Не записывая уравнений реакций, укажите в каждой из этих пар окислитель и восстановитель, пользуясь только Периодической таблицей.

**4.3.** Каждый из перечисленных ниже элементов способен образовывать ионы в химических реакциях. С помощью Периодической таблицы предскажите заряды наиболее распространенных ионов лития (Li), стронция (Sr), алюминия (Al), титана (Ti), астата (At). Ответ обоснуйте.

**4.4\*.** Сравните электронную конфигурацию атомов азота и фосфора. Какую валентность и степени окисления они могут проявлять в химических соединениях? Приведите формулы соединений этих элементов с водородом. Приведите формулы их соединений с кислородом в высшей степени окисления.

## § 4.3\*. Главные и побочные подгруппы Периодической таблицы. *d*-элементы

Вернемся к формулировке Периодического закона.

*Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с зарядом ядер их атомов.*

Постепенно переходя к атомам со все большим и большим зарядом ядра (и, следовательно, со все большим числом электронов), мы неизбежно столкнемся с элементами, у которых начинает заполняться *d*-подуровень. В ряду заполнения подуровней ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d \dots$ ) первый встретившийся нам  $3d$ -подуровень начинает заполняться электронами после  $4s$ -подуровня.

Элемент с валентной оболочкой  $\dots 4s^2$  — это кальций  ${}_{20}\text{Ca}$ . Следовательно, элемент с зарядом ядра  $Z = 21$  (скандий  ${}_{21}\text{Sc}$ ) будет первым *d*-элементом с валентной оболочкой  $\dots 4s^2 3d^1$ .

Поскольку существует пять *d*-орбиталей, каждая из которых может вмещать только два электрона, постепенное их заполнение электронами должно дать десять *d*-элементов. Это видно из таблицы 4.4, где приведены электронные формулы элементов, начиная с  ${}_{11}\text{Na}$  до  ${}_{21}\text{Sc}$  (первого *d*-элемента) и дальше — до десятого по счету *d*-элемента цинка  ${}_{30}\text{Zn}$ . Атомные номера *d*-элементов в таблице 4.4 выделены наклонным шрифтом.

В традиционной (ее называют короткой) форме Периодической таблицы первый *d*-элемент скандий (Sc) попадает в клеточку, расположенную сразу за кальцием (Ca), — то есть в одну группу с бором (B) и алюминием (Al).

Но бор и алюминий — *p*-элементы. Их химические свойства не могут быть аналогичны свойствам *d*-элементов. Поэтому скандий помещен в *одной* группе с бором и алюминием, но не прямо под символами этих элементов, а в стороне — в так называемой *побочной подгруппе*. Так же пришлось поступить и с другими *d*-элементами (см. Периодическую таблицу). Итак, символы *d*-элементов в короткой форме периодической таблицы располагают не под символами других элементов данной группы, а выделяют в отдельную *побочную подгруппу*. *d*-элементы также выделяют цветом. Например: *d*-элементы титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf) и резерфордий (Rf) — это элементы *побочной подгруппы IV группы*. А *p*-элементы углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb) — это элементы *главной подгруппы* той же *IV группы*.

*В короткой форме Периодической таблицы каждая группа элементов подразделяется на главную подгруппу и побочную подгруппу.*

Таблица 4.4

**Электронные конфигурации элементов 3-го и 4-го периодов  
Периодической таблицы Д.И. Менделеева.**

Период	Z	Эле- мент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	
3-й	11	Na	2	2	6	1				s-элементы (11, 12) p-элементы (13—18)
	12	Mg	2	2	6	2				
	13	Al	2	2	6	2	1			
	14	Si	2	2	6	2	2			
	15	P	2	2	6	2	3			
	16	S	2	2	6	2	4			
	17	Cl	2	2	6	2	5			
	18	Ar	2	2	6	2	6			
4-й	19	K	2	2	6	2	6		1	s-элементы (19, 20) d-элементы (21—30)
	20	Ca	2	2	6	2	6		2	
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
	23	V	2	2	6	2	6	3	2	
	...	...	...	...	...	...	...	...	...	
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	
	...	...	...	...	...	...	...	...	...	
и так далее										

***В главную подгруппу входят s- и p-элементы, в побочную — d-элементы.***

Или в другой формулировке:

***Подгруппы, в которых расположены s- и p-элементы, называют главными, а подгруппы с d-элементами — побочными подгруппами. Главные и побочные подгруппы иногда обозначают соответственно буквами «А» и «Б», или «А» и «В», или «а» и «б».***

***Элементы побочных подгрупп (d-элементы) называют переходными элементами или переходными металлами (все d-элементы — металлы).***

Термин «переходные металлы» возник вследствие того, что все d-элементы в периодах (строчках таблицы) служат как бы «переходным мостиком» от металлических s-элементов к p-элементам, среди которых уже много неметаллов. Иногда термин «переходные металлы» применяют и к f-элементам, о которых мы расскажем в следующем параграфе.

Поскольку в периодах (горизонтальных строчках Периодической таблицы) имеется всего по два  $s$ -элемента и по шесть  $p$ -элементов (в сумме восемь), а  $d$ -элементов по определению должно быть больше (десять в каждом периоде), возникла масса неудобств в оформлении таблицы. Например, в VIII группе вместе с инертными газами (главная подгруппа) пришлось расположить не по одному, а по три элемента побочной подгруппы в каждой строчке!

Разумеется, ярко выраженные металлы — железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni) и другие элементы этой побочной подгруппы ничего общего не имеют с элементами главной группы: гелием, неоном, аргоном и другими инертными газами.

**Электронное строение и химические свойства элементов главных и побочных подгрупп могут не иметь ничего общего.**

Совпадения носят скорее случайный характер. Например, скандий (Sc) имеет валентную оболочку из трех электронов:  $\dots 4s^2 3d^1$ , поэтому проявляет в соединениях валентность III и степень окисления +3 точно так же, как его соседи (но в главной подгруппе) бор ( $2s^2 2p^1$ ) и алюминий ( $3s^2 3p^1$ ).

Другой пример: элемент побочной подгруппы марганец (Mn  $\dots 4s^2 3d^5$ ) может отдавать с валентной оболочки семь электронов и иметь наибольшую степень окисления +7 точно так же, как

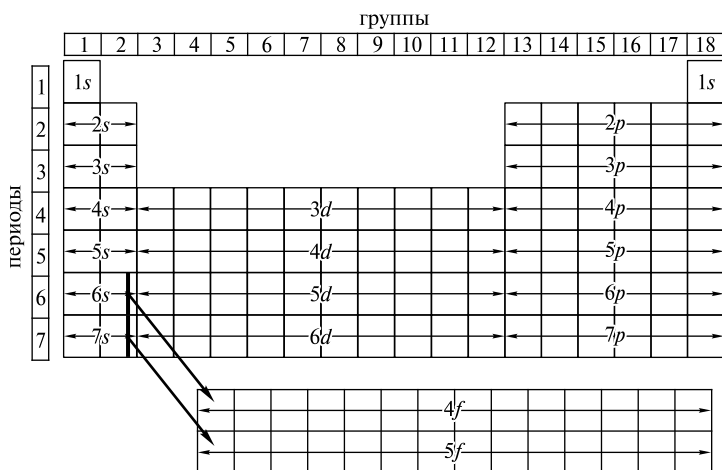


Рис. 4.3. Схема расположения  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов в длинной форме Периодической таблицы

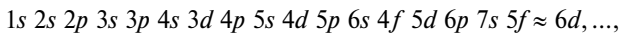
находящиеся с ним в одной группе (но в главной подгруппе!) хлор, бром, иод. Но в I и особенно в VIII группах очень хорошо видно, насколько разные элементы собрались в главной и побочной подгруппах. Здесь действительно нет ничего общего между элементами главных и побочных подгрупп.

Существует более удобная — так называемая *длинная форма* Периодической таблицы, где эти трудности устранены. Именно длинная форма Периодической таблицы рекомендована ИЮПАК (см. словарь терминов) к использованию во всем мире еще в 1989 году. Здесь нет подгрупп, а есть только группы. Идея этой таблицы ясна из рисунка 4.3.

Раскройте длинную форму Периодической таблицы и сравните ее с рисунком 4.3. В длинной форме не восемь, а восемнадцать групп (и по правилам ИЮПАК они нумеруются не римскими, а арабскими цифрами). Десять *d*-элементов выделены в десять самостоятельных групп. Вместе с двумя группами для *s*-элементов и шестью группами *p*-элементов общее количество групп составляет восемнадцать. В короткой форме таблицы только восемь групп — именно поэтому группы пришлось делить на подгруппы.

Из-за большего числа групп в длинной форме таблицы ее *периоды* уже не нужно делить на *ряды*. Ряды существуют только в традиционной (короткой) форме таблицы Менделеева для того, чтобы поместить восемнадцать элементов в восемь колонок (групп). Из-за *d*-элементов в короткой форме таблицы в каждом периоде (начиная с третьего, где появляются *d*-элементы) — по два *ряда*. В длинной форме ряды оказываются не нужны — там каждый период состоит только из одной строчки.

Длинная форма таблицы имеет еще одно важное достоинство — с ее помощью легко восстановить в памяти последовательность заполнения электронами уровней и подуровней в атомах элементов (это особенно важно на экзамене). Вместо того чтобы запоминать уже известный нам ряд:



можно по памяти начертить рисунок 4.3 (это легче, чем может показаться на первый взгляд). В длинной форме таблицы все подуровни идут строго один за другим сверху вниз: под *1s* мы видим *2s*, *3s* и т.д.; под *2p* мы видим *3p*, *4p* и т.д.; под *3d* мы видим *4d*, *5d* и т.д. После этого сразу становится ясной последовательность заполнения всех электронных уровней любого элемента, даже еще не открытого. Нужно только помнить, что после *6s*-подуровня заполняется *4f*-подуровень, а после *7s*-подуровня заполняется *5f*-подуровень; *f*-элементы обычно выносят в от-

дельные строчки внизу таблицы, чтобы не делать ее «сверхдлинной» (такая таблица тоже существует и является наиболее строгой и логичной среди всех существующих форм Периодической таблицы, но она неудобна для печати).

Кстати, из длинной формы таблицы и рисунка 4.3 следует, что начиная со 113-го элемента наступает черед открытий элементов, заполняющих свой  $7p$ -подуровень.

Разумеется, длинная форма Периодической таблицы смогла появиться только после того, как выяснилось электронное строение атомов и стало понятно отличие  $d$ -элементов от  $s$ - и  $p$ -элементов.

Несмотря на рекомендации ИЮПАК 1989 года, в России по традиции в основном пользуются короткой формой таблицы Д.И. Менделеева. Именно на нее ориентированы задания ЕГЭ и программы по химии. Только она (за редким исключением) до сих пор печатается в российских школьных учебниках. Разумеется, это неправильно и надо постепенно исправлять ситуацию. Но в любом случае полезно разбираться и в короткой форме Периодической таблицы, которая еще долго будет присутствовать в книгах по химии. Тем не менее будущее, безусловно, за длинной формой Периодической таблицы.

## Задачи

**4.5.** Составьте полную электронную формулу для недавно открытого элемента флеровия  $_{114}\text{Fl}$ .

**4.6.** Пользуясь длинной формой Периодической таблицы, напишите электронные формулы валентных оболочек элементов:  $_{88}\text{Ra}$ ,  $_{27}\text{Co}$ ,  $_{48}\text{Cd}$ ,  $_{104}\text{Rf}$ .

**4.7.** Пользуясь последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней, приведенной в этом параграфе, обоснуйте одну из двух точек зрения: аналогом иттрия  $_{39}\text{Y}$  в побочной подгруппе III группы (группе ШБ) является а) лантан  $_{57}\text{La}$ , б) лютеций  $_{71}\text{Lu}$ .

## § 4.4\*. $f$ -элементы. Открытие новых элементов. Ядерные реакции

С увеличением атомного номера в Периодической таблице неизбежно наступает момент, когда у элементов начинают заполняться  $f$ -подуровни. Это происходит после заполнения

6s-подуровня — сразу после элемента  ${}_{56}\text{Ba}$  с валентной оболочкой ...6s<sup>2</sup>.

Поскольку при заполнении семи  $f$ -орбиталей образуется целых четырнадцать  $f$ -элементов, разместить их в *восьми* группах короткой формы Периодической таблицы было бы весьма проблематично — для этого пришлось бы создавать еще дополнительные побочные подгруппы. Пользоваться такой таблицей было бы крайне неудобно. В *длинной форме*, где побочных подгрупп не бывает, такой проблемы нет. Однако при добавлении еще четырнадцати групп она сильно вытягивается в ширину и делается «сверхдлинной». Печатание таких таблиц в книгах вызывает чисто технические проблемы. Поэтому как в *короткой*, так и в *длинной* формах Периодической таблицы обычно обозначают место, с которого начинаются  $f$ -элементы, а сами эти элементы выносят в отдельные строчки. В нижней части любой таблицы мы видим одну строчку из  $f$ -элементов «лантаноидов» (по имени элемента лантана La, открывающего ряд  $f$ -элементов) и строчку из  $f$ -элементов «актиноидов» (по имени элемента актиния Ac). У лантаноидов постепенно заполняются  $4f$ -орбитали, у актиноидов —  $5f$ -орбитали. Клеточки с  $f$ -элементами в Периодической таблице обычно окрашены в зеленый цвет.

Итак,  $f$ -элементами являются четырнадцать лантаноидов и четырнадцать актиноидов. Здесь мы вступаем в область довольно сложных, хотя и очень интересных деталей Периодического закона, поэтому при чтении этого параграфа вам следует держать перед глазами длинную форму Периодической таблицы и время от времени возвращаться к рисунку 4.3 из предыдущего параграфа.

Найдем в Периодической таблице клеточку, которую занимает элемент ...6s<sup>2</sup> ( ${}_{56}\text{Ba}$ ) и сразу за которой мы должны встретиться с первым  $f$ -элементом. Элемент лантан ( ${}_{57}\text{La}$ ) иногда помещают сразу за барием — в клеточку, с которой должны начинаться  $5d$ -элементы. Эта клеточка по праву должна принадлежать  $d$ -элементу лютецию (Lu). Поэтому во многих изданиях таблицы в этой «спорной» клеточке стоит обозначение «La—Lu». Это означает, что в данном месте Периодической системы элементов существует целая серия из четырнадцати  $f$ -элементов, которые просто для удобства помещены в отдельной строчке внизу таблицы.

Наверное, для того, чтобы озадачить химиков и заставить их спорить о правильности того или иного варианта Периодической таблицы, Природа сделала так, что  $4f^1$ -элемент во Вселенной не существует! Пожалуйста — есть  $4f^2$ -элемент церий ( ${}_{58}\text{Ce}$ ), но нет  $4f^1$ -элемента! Им должен был быть лантан, следующий сразу за барием. Но у лантана происходит «проскок» электрона (об этом



явлении мы уже знаем из второй главы), и его  $4f^1$ -электрон оказывается на подуровне  $5d^1$ . Может возникнуть вопрос — а чем отличается от лантана элемент лютеций, у которого тоже есть электрон  $5d^1$ ? На самом деле, конечно, у этих элементов разные электронные оболочки: у лантана внешняя оболочка  $\dots 6s^2 4f^0 5d^1$ , а у лютеция весь  $4f$ -подуровень уже заполнен:  $\dots 6s^2 4f^{14} 5d^1$ .

Те издания таблицы, где в 57-й клеточке нарисован только лантан (La), не содержат ошибки. Ведь и в самом деле лантан является  $d$ -элементом!

Можно долго спорить о том, как правильно рисовать Периодическую таблицу, относится ли лантан к  $f$ - или  $d$ -элементам, правильно ли помещать  $d$ -элемент лютеций ( $_{71}\text{Lu}$ ) среди лантаноидов? На самом деле ответ (пусть шуточный, но вполне обоснованный) может быть таким: лантан был задуман Природой как первый  $f$ -элемент, поэтому его место — среди  $f$ -элементов лантаноидов, несмотря на «проскок» электрона. Поскольку в природе есть «полноправный» (а не «случайный», как La)  $5d^1$ -элемент лютеций — место в группе под  $4d^1$ -элементом иттрием должен занимать именно лютеций  $_{71}\text{Lu}$ . Кстати, на химических свойствах лантана в сравнении с другими лантаноидами «проскок» электрона практически никак не сказывается.

У лантаноидов заполняются «глубинные»  $4f$ -орбитали третьего снаружи уровня. На внешнем  $6s$ -подуровне все они имеют по два электрона ( $\dots 6s^2$ ) и обладают очень похожими химическими свойствами. Лантаноиды — активные металлы, все они реагируют с водой с образованием элементарного водорода и гидроксида металла. Их преимущественная степень окисления +3.

Из-за схожести химических свойств многие лантаноиды долго не удавалось выделить в чистом виде. Кроме того, в природных минералах они встречаются редко и в небольших количествах. Отсюда еще одно общее название лантаноидов — редкоземельные элементы.

Актиноиды меньше похожи друг на друга по своим химическим свойствам. Их исследование очень затруднено из-за неустойчивости (радиоактивности) атомов этих элементов. Кстати, у первого члена ряда актиноидов — элемента актиния ( $_{89}\text{Ac}$ ) наблюдается аналогичный «проскок»  $5f^1$ -электрона на  $6d^1$ ! Это, как мы уже знаем, связано с требованием минимизации энергии атома данного элемента, но никак не меняет общих закономерностей Периодической таблицы.

Заполнение  $5f$ -оболочек у актиноидов заканчивается на элементе 102 (No, небелый). Здесь в Периодической таблице расположены элементы с уже очень «тяжелыми» и поэтому неустойчивыми ядрами.

Последний из «тяжелых» элементов, еще существующих в природе, — это уран ( ${}_{92}\text{U}$ ). Уран радиоактивен, то есть постепенно распадается с образованием ядер других элементов. Однако скорость этого распада все же не так велика, чтобы весь уран на Земле успел исчезнуть. Все элементы с более тяжелыми ядрами давно распались, и сегодня в минералах их найти невозможно. Такие элементы получают только искусственным путем — синтезом их атомов из ядер более легких элементов с помощью ядерных реакций.

Сначала атомы одного из исходных элементов превращают в ионы — чтобы они приобрели заряд и могли быть разогнаны до высоких скоростей на специальных сложных приборах — ускорителях. Затем разогнанными на ускорителе ядрами бомбардируют мишень из атомов другого элемента. При высоких энергиях ионных пучков на таких ионных ускорителях удается добиться слияния двух ядер в новое ядро с зарядом, равным сумме зарядов двух ядер.

Существуют три признанных во всем мире исследовательских центра по синтезу тяжелых элементов: в Дубне (Россия), в Беркли (США) и в Дармштадте (Германия). Все элементы, начиная с 93-го (нептуний) и до недавно открытых, были получены именно в этих лабораториях.

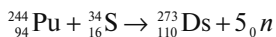
Открытие новых элементов сегодня — чрезвычайно сложный и долгий процесс. Атомы искусственных элементов живут очень недолго — порядка секунд для элементов с  $Z = 101$ – $103$ , а при дальнейшем «утяжелении» ядер время жизни атомов катастрофически уменьшается. Из миллиардов образующихся ядер нового элемента удается зафиксировать и распознать лишь одно.

В качестве примера расскажем о работах по синтезу 110-го элемента, который получил название дармштадтий (происхождение названия, конечно, понятно — он был впервые получен в немецкой лаборатории). Для синтеза ядер этого элемента в лаборатории Дармштадта на мощном ионном ускорителе мишень из свинца-208 (изотопа свинца  ${}_{82}\text{Pb}$  с массовым числом  $A = (Z + N) = 208$ ) облучалась ядрами никеля-62 (изотопа никеля  ${}_{28}\text{Ni}$  с массовым числом 62). Это приводило к образованию ядер 110-го элемента с числом протонов  $(82 + 28) = 110$  и с числом нейтронов 159 (т.е. изотопа  ${}_{110}^{269}\text{Ds}$ ). Схематично ядерную реакцию, использованную в Дармштадте, можно записать так:



В Дубне для синтеза 110-го элемента использовали мишень из плутония-244, которая облучалась ядрами серы-34. Этот экспе-

римент проводился на дубнинском ускорителе совместно с Ливерморской лабораторией (США), которая изготовила для эксперимента плутониевую мишень высокого качества. Было зарегистрировано несколько атомов 110-го элемента с числом нейтронов 163. Ядерная реакция в этом случае выглядит так:



Впоследствии выяснилось, что из короткоживущих изотопов дармштадтия дольше всех «живет» изотоп с массовым числом 271 — именно это значение иногда приводят в клеточке элемента в современной Периодической таблице.

Новый элемент не считается открытым до тех пор, пока одна группа исследователей не получит надежных результатов по исследованию его атомов и пока другая (независимая) группа ученых не подтвердит эти результаты. Поэтому дальние клеточки Периодической таблицы заполняются медленно.

Есть и другая проблема — как называть вновь открытые элементы? По традиции исследователи, впервые получившие новый элемент, могут предлагать его название, однако иногда возникали долгие споры.

Дело в том, что Периодический закон и Периодическая таблица Д.И. Менделеева являются общемировым достоянием и названия новых элементов, остающиеся в них навечно, могут закрепиться лишь при единодушном согласии ученых всего мира. В тех случаях, когда открытие нового элемента еще не подтверждено либо название не утвердилось окончательно, используются «временные» названия, связанные с атомным номером элемента.

Например, элемент 104 был получен советскими физиками в 1964 году и получил название курчатовий (Ku) в честь русского физика И.В. Курчатова. В 1969 году этот же элемент получили в своих опытах американские исследователи и предложили для него название резерфордий (Rf) в честь английского физика Э. Резерфорда. До тех пор, пока вопрос о названии 104-го элемента не был решен окончательно, во многих изданиях Периодической таблицы он назывался униквандий и обозначался символом Unq. Здесь «ун» означает 1, «нил» — 0 и «квад» — 4. Точно так же элемент 105 назывался унилпентий (Unp), элемент 106 — унилгексий (Unh) и так далее.

В 1987 году Международные союзы чистой и прикладной химии (IUPAC) и физики (IUPAP) создали совместную международную комиссию, которая рассмотрела вопрос о приоритете в открытии новых элементов и сделала предложения относительно их наименований. А в январе 1997 года специальный комитет

IUPAC обнародовал решение по названиям элементов 104—109. Позже состоялись аналогичные решения по другим вновь открытым элементам. Вероятно, эти названия сохранятся уже окончательно:

— элемент 104 назван *резерфордием* (Rf) — в честь английского физика Эрнста Резерфорда, внесшего огромный вклад в установление строения атома;

— элемент 105 назван *дубнием* (Db) — в честь города в России, где был открыт этот и многие другие новые элементы.

— элемент 106 назван *сиборгием* (Sg) — в честь американского физика и радиохимика Гленна Сиборга, участвовавшего в выделении и синтезе многих новых элементов — плутония, нептуния, кюрия, америция, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия; сделавшего множество других важнейших работ по физике и химии тяжелых элементов;

— элемент 107 назван *борием* (Bh) — в честь знаменитого датского физика Нильса Бора. Кстати, не правы те, кто думает, что в честь Нильса Бора уже назван элемент бор. Этот элемент был открыт и назван химиками Гей-Люссаком и Тенаром еще в 1808 году;

— элемент 108 назван *хассием* (Hs) — в честь земли Гессен в Германии, где находится крупнейший научно-исследовательский центр по синтезу и изучению новых элементов;

— элемент 109 назван *майтнерием* (Mt) — в честь австрийской исследовательницы (физика и радиохимика) Лизе Майтнер, которая вместе с О. Ганом открыла элемент протактиний и сделала много других важнейших работ, способствовавших установлению строения атома. В российских школьных (и не только школьных) учебниках элемент 109 почему-то упорно называют мейтнерием, хотя это неправильно — буквосочетание «ei» в фамилии Meitner (и вообще в немецком языке) читается как «ай».

— элемент 110 назван *дармштадтием* (Ds) — в честь города Дармштадта в Германии, где открыты многие новые искусственные элементы.

— элемент 111 назван *рентгением* (Rg) — в честь немецкого физика Вильгельма Конрада Рентгена. Открытое им в 1895 году проникающее излучение, называемое теперь рентгеновским, играет огромную роль в химии при изучении строения вещества.

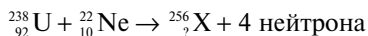
— элемент 112 получил название *коперниций* (copernicium — Cn) — в честь знаменитого польского астронома Николая Коперника. Решение IUPAC об этом состоялось 19 февраля 2010 года — в день рождения Коперника (1473). Назвать в его честь 112-й элемент предложил один из авторов открытия — руководитель

исследовательской группы физиков в Дармштадте Сигурд Хофманн — чтобы «...отдать должное великому ученому, который не получил никаких почестей при жизни и выдвигал на первый план связь между астрономией и ядерной химией». Такой аргумент, на первый взгляд, может показаться удивительным — ведь о ядерной химии в XV и XVI веке не имели никакого представления! Однако журнал *Chemistry International* (Vol. 32. No. 2. March-April 2010) публикует изящное объяснение такому решению. Действительно, идеи Коперника оказали исключительное влияние на философские и политические взгляды и привели к появлению современной науки, основанной на экспериментальных результатах. Коперниковская модель Солнечной системы потребовала коренного пересмотра представлений о мире. Планетарная система, введенная Коперником, была применена к другим аналогичным системам, в которых объекты перемещаются под влиянием силы, направленной к общему центру. В микроскопическом масштабе это боровская модель атома с его ядром и орбитальными электронами.

Идут работы по синтезу еще более тяжелых элементов — от 113 до 118. Некоторые из них уже получили свое официальное название. Это элемент 114 *флеровий* (Fl), названный в честь советского физика-ядерщика Георгия Николаевича Флерова (1913—1990), под руководством которого в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне были синтезированы элементы 102—110, и элемент 116 *ливерморий* (Lv), названный в честь Ливерморской национальной лаборатории в США. Оба названия утверждены IUPAC в мае 2012 года.

## Задачи

**4.8.** В 1963 году в Дубне группа академика Г.Н. Флерова открыла новый элемент при помощи ядерной реакции:



Какой элемент был открыт?

**4.9.** Элемент 104 впервые получен в СССР группой академика Г.Н. Флерова при бомбардировке на ускорителе мишени из плутония ионами некоего элемента. Какой элемент использовался в виде ионов? Несмотря на неустойчивость элемента 104 (период полураспада его самого долгоживущего изотопа 70 секунд), удалось получить и описать хлорид этого элемента. Химики действовали не вслепую — формулу хлорида они могли вычислить заранее. Какова формула хлорида элемента 104?

## **§4.5. Открытие Периодического закона Д.И. Менделеевым. Значение Периодического закона для химии и естествознания**

Первый вариант Периодической таблицы элементов был опубликован Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 году — задолго до того, как было изучено строение атома. В это время Менделеев преподавал химию в Петербургском университете. Готовясь к лекциям, собирая материал для своего учебника «Основы химии», Д.И. Менделеев раздумывал над тем, как систематизировать материал таким образом, чтобы сведения о химических свойствах элементов не выглядели набором разрозненных фактов.

Ориентиром в этой работе Д.И. Менделееву послужили *атомные массы* (атомные веса) элементов. После Всемирного конгресса химиков в 1860 году, в работе которого участвовал и Д.И. Менделеев, проблема правильного определения атомных весов была постоянно в центре внимания многих ведущих химиков мира, в том числе и Д.И. Менделеева.

Располагая элементы в порядке возрастания их атомных весов, Д.И. Менделеев обнаружил фундаментальный закон природы, который теперь известен как Периодический закон:

***Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с их атомным весом.***

Приведенная формулировка несколько не противоречит современной, в которой понятие «атомный вес» заменено понятием «заряд ядра». Сегодня мы знаем, что атомная масса сосредоточена в основном в ядре атома. Ядро состоит из протонов и нейтронов. С увеличением числа протонов, определяющих заряд ядра, растет и число нейтронов в ядрах, а значит, и масса атомов элементов.

До Менделеева было предпринято несколько попыток систематизировать элементы по разным признакам. В основном объединялись *сходные* по своим химическим свойствам элементы. Например: Li, Na, K. Или: Cl, Br, I.

№	№	№	№	№	№	№	№
H 1	F 8	Cl 15	Co/Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt/Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
Gl 3	Mg 10	Ca 17	Zn 25	Sr 31	Cd 34	Ba/V 45	Pb 54
Bo 4	Al 11	Cr 18	Y 24	Ce/La 33	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 19	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di/Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro/Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

*Рис. 4.4.* Таблица Дж. Ньюлендса

Эти и некоторые другие элементы объединялись в так называемые триады. Таблица из пяти таких триад была опубликована Доберейнером еще в 1829 году, но она включала лишь небольшую часть из известных к тому времени элементов.

В 1864 году англичанин Дж. Ньюлендс заметил, что если располагать элементы в порядке возрастания их атомного веса с несколькими перестановками, то примерно каждый 7-й элемент, а когда и 14-й является своего рода повторением первого — подобно тому, как нота «до» (как и любая другая нота) повторяется в музыкальных октавах через каждые 7 нот (закон октав). На рис. 4.4 показан вариант таблицы Ньюлендса, относящийся к 1865 году. Элементы, имеющие одинаковый атомный вес (по данным того времени) помещались под одним номером. Можно видеть, с какими трудностями столкнулся Ньюлендс — наметившиеся закономерности быстро разрушались, поскольку в его системе не была учтена возможность существования еще не открытых элементов.

Доклад Ньюлендса «Закон октав и причины химических соотношений среди атомных весов» обсуждался на заседании Лондонского химического общества 1 марта 1866 года, а краткий отчет о нем публиковался в журнале *Chemical News*. Ньюлендс был близок к открытию Периодического закона, однако сама идея последовательной нумерации только известных к тому времени элементов не просто «ломала» плавное изменение их химических свойств — эта идея исключала возможность существования еще не открытых элементов, для которых в системе Ньюлендса просто не было места.

Принципиальная новизна Периодического закона, открытого и сформулированного Д.И. Менделеевым спустя ровно три года, заключалась в следующем:

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

2. В тех случаях, когда создавалось впечатление, что в последовательности изменения свойств элементов не хватает какого-нибудь звена, в Периодической таблице предусматривались пробелы, которые надо было заполнить еще не открытыми элементами. Мало того, Периодический закон позволял предсказывать свойства этих элементов.

Первый вариант Периодической таблицы, опубликованный Менделеевым в 1869 году, выглядит непривычно для современного читателя (рис. 4.5). Пока не проставлены атомные номера, будущие группы элементов расположены горизонтально (а будущие периоды — вертикально), еще не открыты инертные газы, встречаются незнакомые символы элементов, многие атомные массы заметно отличаются от современных. Однако нам важно видеть, что уже

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni =	Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Su = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Th = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Рис. 4.5. Первый вариант Периодической таблицы, опубликованный Д.И. Менделеевым в 1869 году



в первый вариант Периодической таблицы Д.И. Менделеев включал больше элементов, чем их было открыто на тот момент! Он оставил свободными четыре клеточки своей таблицы для еще неизвестных элементов и даже смог правильно оценить их атомный вес. Атомные единицы массы (а. е. м.) тогда еще не были приняты, и атомные веса элементов измеряли в паях, близких по значению к массе атома водорода.

Во всех предыдущих попытках определить взаимосвязь между элементами другие исследователи стремились создать *законченную* картину, в которой не было места еще не открытым элементам. Наоборот, Д.И. Менделеев считал важнейшей частью своей Периодической таблицы те ее клеточки, которые оставались пока пустыми (знаки вопроса в таблице на рис. 4.5). Это давало возможность *предсказать* существование еще неизвестных элементов.

Найдите в таблице на рисунке 4.5 первый знак вопроса «? = 45» сразу после элемента кальция (Ca). Это место элемента скандия (Sc), который будет открыт Л. Нильсоном только спустя 10 лет, в 1879 году. Современное значение относительной атомной массы скандия: 44,956. Следующие два знака вопроса «? = 68» и «? = 70», идущие подряд, оказались местами элементов галлия и германия. Первый из них (современная атомная масса 69,72) открыл Л. де Буабодран в 1875 году, а второй (атомная масса 72,59) К. Винклер в 1886 году. Еще один знак вопроса «? = 180» Д.И. Менделеев оставил для элемента, который был открыт Д. Хевеши только в 1923 году и назван гафнием (атомная масса 178,5). Не правда ли, удивительная точность предсказания!

Достоинно восхищения, что свое открытие Д.И. Менделеев сделал в то время, когда атомные веса многих элементов были определены весьма приблизительно, а самих элементов было известно всего шестьдесят три — то есть чуть больше половины известных нам сегодня.

Глубокое знание химических свойств различных элементов позволило Менделееву не только указать на еще не открытые элементы и оценить их атомную массу, но и предсказать свойства. Посмотрите, как точно описал

Д.И. Менделеев свойства элемента, названного им «эка-силицием» (это элемент германий). Спустя 16 лет предсказание Д.И. Менделеева блестяще подтвердилось (табл. 4.5).

Точно так же при жизни Д.И. Менделеева блестяще подтвердились свойства «эка-алюминия» (элемент галлий Ga) и «эка-бора» (элемент скандий Sc).

После этого ученым всего мира стало ясно, что Периодическая таблица Д.И. Менделеева не просто систематизирует элементы, а *является графическим выражением фундаментального закона природы — Периодического закона*.

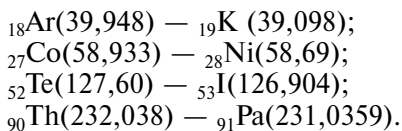
Этот закон обладает предсказательной силой. Он позволил вести целенаправленный поиск новых, еще не открытых элементов. Атомные веса многих элементов, определенные до этого недостаточно точно, подверглись проверке и уточнению именно потому, что их ошибочные значения вступали в противоречие с Периодическим законом.

Таблица 4.5

**Сопоставление свойств, предсказанных Д.И. Менделеевым для еще не открытого элемента «эка-силиция» со свойствами элемента германия (Ge). В современной Периодической таблице германий занимает место «эка-силиция»**

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

Впрочем, даже после огромной и тщательной работы химиков по исправлению атомных весов, в четырех местах Периодической таблицы элементы «нарушают» строгий порядок расположения по возрастанию атомной массы. Это пары элементов:



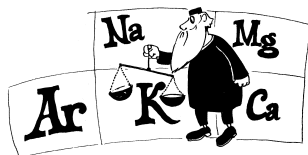
Во времена Д.И. Менделеева подобные отступления считались недостатками Периодической системы. Теория строения атома расставила все на свои места: элементы расположены совершенно правильно — в соответствии с зарядами их ядер. Как же тогда объяснить, что атомный вес аргона больше атомного веса калия?

Атомный вес любого элемента равен среднему атомному весу всех его *изотопов* с учетом их распространенности в природе (вспомните параграф 2.3 из главы 2). Случайно атомный вес аргона определяется наиболее тяжелым изотопом (он встречается в природе в большем количестве). У калия, наоборот, преобладает более легкий его изотоп (то есть изотоп с меньшим массовым числом).

Экспериментальное определение зарядов ядер элементов, проведенное Г. Мозли в 1914 году, подтвердило правоту Д.И. Менделеева, который отдал предпочтение химическим свойствам, а не атомным весам элементов при определении их окончательного места в Периодической таблице.

С момента появления Периодического закона химия перестала быть описательной наукой. Как образно заметил известный русский химик Н.Д. Зелинский, Периодический закон явился «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании».

Дальнейшие открытия в химии и физике многократно подтвердили фундаментальный смысл Периодического закона. Были открыты инертные газы, которые великолепно вписались



в Периодическую систему, особенно наглядно это показывает длинная форма таблицы. Порядковый номер элемента оказался равным заряду ядра атома этого элемента. Многие неизвестные ранее элементы были открыты благодаря целенаправленному поиску именно тех свойств, которые предсказывались на основании Периодического закона.

#### § 4.6. Некоторые закономерности в Периодической таблице Д.И. Менделеева

Периодическая таблица систематизирует не только элементы, но и самые разнообразные их свойства. Химику часто бывает достаточно иметь перед глазами Периодическую таблицу для того, чтобы правильно ответить на множество вопросов (не только экзаменационных, но и научных).

Заглянем еще раз в Периодическую таблицу. Помимо глубокой фундаментальной связи между элементами, она отражает ряд полезных для изучения химии закономерностей. Рассмотрим важнейшие из них (рис. 4.6).

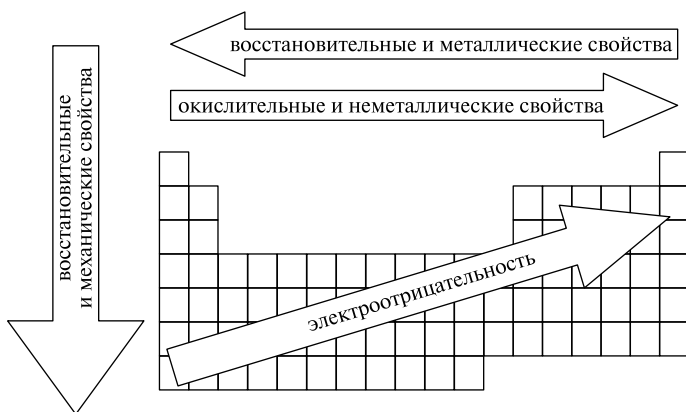


Рис. 4.6. Закономерности Периодической таблицы, связанные с электроотрицательностью, металлическими и окислительно-восстановительными свойствами элементов

## I. Закономерности, связанные с металлическими и неметаллическими свойствами элементов.

1. При перемещении вдоль периода *справа налево* металлические свойства элементов *усиливаются*. В обратном направлении возрастают неметаллические.

Это объясняется тем, что правее находятся элементы, электронные оболочки которых ближе к октету. Элементы в правой части периода менее склонны отдавать свои электроны для образования металлической связи и вообще в химических реакциях.

Например, углерод — более выраженный неметалл, чем его сосед по периоду бор, а азот обладает еще более яркими неметаллическими свойствами, чем углерод.

Слева направо в периоде также увеличивается и заряд ядра. Следовательно, увеличивается притяжение к ядру валентных электронов и затрудняется их отдача.

Наоборот, *s*-элементы в левой части таблицы имеют мало электронов на внешней оболочке и меньший заряд ядра, что способствует образованию именно металлической связи. За понятным исключением водорода и гелия (их оболочки близки к завершению или завершены!), все *s*-элементы являются металлами; *p*-элементы могут быть как металлами, так и неметаллами, в зависимости от того, в левой или правой части таблицы они находятся.

У *d*- и *f*-элементов, как мы знаем, есть «резервные» электроны из «предпоследних» оболочек, которые усложняют простую картину, характерную для *s*- и *p*-элементов. В целом *d*- и *f*-элементы гораздо охотнее проявляют металлические свойства.

Подавляющее число элементов является металлами, и только 22 элемента относят к неметаллам: это H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, а также все галогены и инертные газы.

Некоторые неметаллы, в связи с тем, что они могут проявлять слабые металлические свойства, относят к полуметаллам.



<b>B</b> БОР	<b>C</b> УГЛЕРОД	<b>N</b> АЗОТ	<b>O</b> КИСЛОРОД	<b>F</b> ФТОР	<b>Ne</b> НЕОН
<b>Al</b> АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> КРЕМНИЙ	<b>P</b> ФОСФОР	<b>S</b> СЕРА	<b>Cl</b> ХЛОР	<b>Ar</b> АРГОН
<b>Ga</b> ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> МЫШЬЯК	<b>Se</b> СЕЛЕН	<b>Br</b> БРОМ	<b>Kr</b> КРИПТОН
<b>In</b> ИНДИЙ	<b>Sn</b> ОЛОВО	<b>Sb</b> СУРЬМА	<b>Te</b> ТЕЛЛУР	<b>I</b> ИОД	<b>Xe</b> КСЕНОН
<b>Tl</b> ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> СВИНЕЦ	<b>Bi</b> ВИСМУТ	<b>Po</b> ПОЛОНИЙ	<b>At</b> АСТАТ	<b>Rn</b> РАДОН

МЕТАЛЛЫ
ПОЛУМЕТАЛЛЫ
НЕМЕТАЛЛЫ

Рис. 4.7. Полуметаллы расположены примерно вдоль диагонали, проходящей от левого верхнего к правому нижнему углу блока *p*-элементов в Периодической таблице

Что такое полуметаллы? Если выбрать из Периодической таблицы *p*-элементы и записать их в отдельный «блок» (это сделано в «длинной» форме таблицы), то обнаружится закономерность, показанная на рисунке 4.7. Левая нижняя часть блока содержит типичные металлы, правая верхняя — типичные неметаллы. Элементы, занимающие места на границе между металлами и неметаллами, иногда называют *полуметаллами*.

Полуметаллы имеют ковалентную кристаллическую решетку при наличии металлической проводимости (электропроводности). Валентных электронов у них либо недостаточно для образования полноценной «октетной» ковалентной связи (как в боре), либо они не удерживаются достаточно прочно (как в теллуре или полонии) из-за больших размеров атома. Поэтому связь в ковалентных кристаллах этих элементов имеет частично металлический характер.

Некоторые полуметаллы (кремний, германий) являются полупроводниками. Полупроводниковые свойства этих элементов объясняются многими сложными причинами, но одна из них — существенно меньшая (хотя и не нулевая) электропроводность, объясняемая слабой металлической связью. Роль полупроводников в электронной технике чрезвычайно важна.

2. При перемещении *сверху вниз* вдоль групп *усиливаются металлические свойства* элементов. Это связано с тем, что ниже в группах расположены элементы, имеющие уже

довольно много заполненных электронных оболочек. Их внешние оболочки находятся дальше от ядра. Они отделены от ядра более толстой «шубой» из нижних электронных оболочек, и электроны внешних уровней удерживаются слабее.

## **II. Закономерности, связанные с окислительно-восстановительными свойствами. Изменения электроотрицательности элементов.**

3. Перечисленные выше причины объясняют, почему *слева направо усиливаются окислительные свойства*, а при движении *сверху вниз* — *восстановительные свойства* элементов.

Последняя закономерность распространяется даже на такие необычные элементы, как инертные газы. У «тяжелых» благородных газов криптона и ксенона, которые находятся в нижней части группы, удается «отобрать» электроны и получить их соединения с сильными окислителями (фтором и кислородом), а для «легких» гелия, неона и аргона это осуществить не удается.

В правом верхнем углу таблицы находится самый активный неметалл-окислитель фтор (F), а в левом нижнем углу — самый активный металл-восстановитель цезий (Cs). Элемент франций (Fr) должен быть еще более активным восстановителем, но его химические свойства изучать крайне трудно из-за быстрого радиоактивного распада.

4. По той же причине, что и окислительные свойства элементов, их *электроотрицательность возрастает* в периодах тоже *слева направо*, достигая максимума у галогенов. Не последнюю роль в этом играет степень завершенности валентной оболочки, ее близость к октету.

5. При перемещении *сверху вниз* по группам *электроотрицательность уменьшается*. Это связано с возрастанием числа электронных оболочек, на последней из которых электроны притягиваются к ядру все слабее и слабее.

## **III. Закономерности, связанные с размерами атомов.**

6. Размеры атомов (атомные радиусы) при перемещении *слева направо* вдоль периода *уменьшаются*. Это объясняют тем, что электроны все сильнее притягиваются к ядру по мере возрастания заряда ядра. Даже увеличение числа

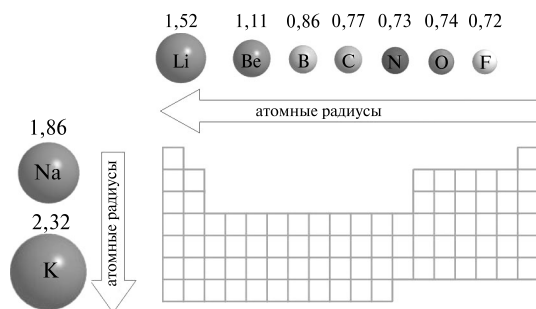


Рис. 4.8. Изменение атомных радиусов на примере элементов 2-го периода и I группы Периодической таблицы. Атомные радиусы даны в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ )

электронов на внешней оболочке (например, у фтора по сравнению с кислородом) не приводит к увеличению размеров атома. Наоборот, размеры атома фтора меньше, чем атома кислорода (рис. 4.8).

7. При перемещении *сверху вниз* атомные радиусы элементов *растут*, потому что увеличивается число электронных оболочек.

#### IV. Закономерности, связанные с валентностью элементов.

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

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

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

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



Таблица 4.6

**Некоторые обобщенные формулы соединений,  
образуемых элементами одной группы**

	I	II	III	...	VI	VII
	LiCl	BeO	BCl <sub>3</sub>	...	H <sub>2</sub> O	HF
	NaCl	MgO	AlCl <sub>3</sub>	...	H <sub>2</sub> S	HCl
	KCl	CaO	GaCl <sub>3</sub>	...	H <sub>2</sub> Se	HBr
	...	...	...	...	...	...
Обобщенная формула	RCl	RO	RCl <sub>3</sub>	...	H <sub>2</sub> R	HR

12. Не только элементы, но и многие их соединения — оксиды, гидриды, соединения с галогенами — обнаруживают периодичность. Для каждой *группы* элементов можно записать формулы соединений, которые периодически «повторяются», то есть могут быть записаны в виде обобщенной формулы. Например, такие обобщенные формулы записаны в нижней части таблицы 4.6.

Мы с вами рассмотрели важнейшие закономерности, наблюдаемые внутри периодов и групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Теперь мы сможем их активно использовать в дальнейшем изучении химии. Как вы убедитесь, это во многом облегчит понимание и даже предсказание свойств самых разнообразных химических веществ.

### Интернет:

Ресурс «100+ экспериментов по химии»; режим доступа: [www.chemicum.com/gu](http://www.chemicum.com/gu) → реакция цезия и воды.

### Задачи к главе 4

**4.10.** Электронная конфигурация элемента  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Назовите атомный (порядковый) номер и группу, в которую входит этот элемент.

**4.11.** Приведены электронные формулы внешних электронных оболочек элементов: а)  $2s^2 2p^5$ , б)  $3s^2 3p^4$ , в)  $3d^1 4s^2$ .

Составьте полные электронные формулы и определите порядковые номера элементов. Назовите эти элементы.

**4.12.** В каком периоде Периодической таблицы находится элемент с полностью или частично заселенными орбиталями  $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 3d\ 4s$ ?

**4.13.** По положению в Периодической таблице определите: а) какой элемент является более сильным окислителем: сера или фосфор? б) металлические свойства ярче выражены у селена или у мышьяка?

**4.14.** Возрастают или уменьшаются восстановительные свойства элементов в ряду  $\text{Li—Na—K—Rb—Cs}$ ? В истории из параграфа 1.1 наш хороший знакомый Юх пытался погрузить в воду кусочек натрия. Почему аналогичный опыт с кусочком цезия целесообразнее проводить не в лаборатории, а на военном полигоне? Посмотрите опыт «реакция цезия и воды» (см. ссылку в конце параграфа).

**4.15\*.** Существует соединение иода с хлором, имеющее формулу  $\text{ICl}$ . Атомы в этой молекуле связаны полярной ковалентной связью. Только на основании закономерностей Периодической таблицы определите часть молекулы (атом), где имеется избыточная электронная плотность (частичный отрицательный заряд).

**4.16\*.** Азот ( $Z = 7$ ) и висмут ( $Z = 83$ ) принадлежат к одной V группе (и даже к одной главной подгруппе этой группы), обладают одинаковой внешней электронной оболочкой  $s^2p^3$ . Тем не менее один из них — газ (типичный неметалл), а другой по внешнему виду — мягкий серебристо-белый металл с розоватым оттенком, плавящийся при  $271\text{ }^\circ\text{C}$ . Объясните причину такого большого различия в свойствах этих элементов.

## *Глава 5*

# **ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

### **§ 5.1. Химические реакции. Уравнения химических реакций**

Химическая реакция — это превращение одних веществ в другие. Впрочем, такое определение нуждается в одном существенном дополнении. В ядерном реакторе или в ускорителе тоже одни вещества превращаются в другие, но такие превращения химическими не называют. Почему? Дело в том, что в ядерных реакторах происходят процессы, затрагивающие атомные ядра элементов, то есть ядерные реакции. Они заключаются в том, что ядра элементов при столкновении с частицами высокой энергии (ими могут быть нейтроны, протоны и ядра иных элементов), разбиваются на осколки, представляющие собой ядра других элементов. Возможно и слияние ядер между собой. Эти новые ядра затем получают электроны из окружающей среды, и, таким образом, завершается образование двух или нескольких новых веществ. Полученные таким способом вещества также являются элементами Периодической системы. Примеры ядерных реакций, используемых для открытия новых элементов, приведены в параграфе 4.4.

В отличие от ядерных реакций, в химических реакциях *не затрагиваются ядра атомов*. Все изменения происходят

только во внешних электронных оболочках. Разрываются одни химические связи, и образуются другие.

**Химическими реакциями называются явления, при которых одни вещества, обладающие определенным составом и свойствами, превращаются в другие вещества — с другим составом и другими свойствами. При этом в составе атомных ядер изменений не происходит.**

Рассмотрим типичную химическую реакцию: сгорание природного газа (метана) в кислороде воздуха. Те из вас, у кого дома есть газовая плита, могут ежедневно наблюдать эту реакцию у себя на кухне. Запишем реакцию так, как показано на рисунке 5.1.

Метан  $\text{CH}_4$  и кислород  $\text{O}_2$  реагируют между собой с образованием диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом в молекуле метана разрываются связи между С и Н и на их месте возникают связи углерода с кислородом. Атомы водорода, ранее принадлежавшие метану, образуют связи с кислородом. На рисунке хорошо видно, что для успешного осуществления реакции на *одну* молекулу метана надо взять *две* молекулы кислорода.

Записывать химическую реакцию с помощью рисунков молекул не слишком удобно. Поэтому для записи химических реакций используют сокращенные формулы веществ — как это показано в нижней части рис. 5.1. Такая запись называется *уравнением химической реакции*.

Количество атомов разных элементов в левой и правой частях уравнения одинаково. В левой части *один* атом углерода в составе молекулы метана ( $\text{CH}_4$ ), и в правой — *тот*

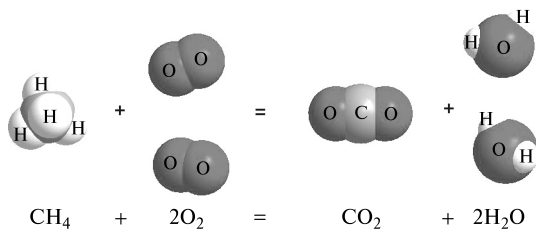


Рис. 5.1. Химическая реакция горения метана в кислороде

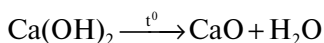
же атом углерода мы находим в составе молекулы  $\text{CO}_2$ . Все четыре водородных атома из левой части уравнения мы обязательно найдем и в правой — в составе молекул воды.

В уравнении химической реакции для выравнивания количества одинаковых атомов в разных частях уравнения используются *коэффициенты*, которые записываются *перед* формулами веществ. Коэффициенты не надо путать с индексами в химических формулах.



Рассмотрим другую реакцию — превращение оксида кальция  $\text{CaO}$  (негашеной извести) в гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гашеную известь) под действием воды.

В отличие от математических уравнений, в уравнениях химических реакций нельзя переставлять левую и правую части. Вещества в левой части уравнения химической реакции называются *реагентами*, а в правой — *продуктами реакции*. Если сделать перестановку левой и правой части в уравнении из рисунка 5.2, то мы получим уравнение *совсем другой* химической реакции:



Если реакция между  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5.2) начинается самопроизвольно и идет с выделением большого количества теплоты, то для проведения последней реакции, где реагентом служит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , требуется сильное нагревание.

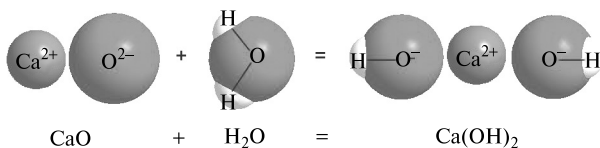
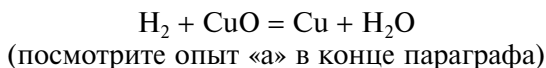


Рис. 5.2. Оксид кальция  $\text{CaO}$  присоединяет молекулу воды  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Обратите внимание: вместо знака равенства в уравнении химической реакции можно использовать стрелку. Стрелка удобна тем, что показывает *направление* течения реакции.

Добавим также, что реагентами и продуктами могут быть не обязательно молекулы, но и атомы — если в реакции участвует какой-нибудь элемент или элементы в чистом виде. Например:

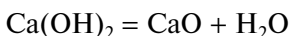
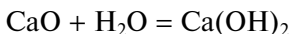


Существует несколько способов классификации химических реакций, из которых мы рассмотрим два.

По первому из них все химические реакции различают по признаку *изменения числа исходных и конечных веществ*. Здесь можно найти четыре типа химических реакций:

- реакции *соединения*,
- реакции *разложения*,
- реакции *обмена*,
- реакции *замещения*.

Приведем конкретные примеры таких реакций. Для этого вернемся к уравнениям получения гашеной извести и уравнению получения негашеной извести:

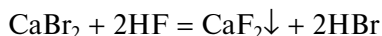


Эти реакции относятся к разным *типам* химических реакций. Первая реакция является типичной реакцией *соединения*, поскольку при ее протекании два вещества CaO и H<sub>2</sub>O соединяются в одно: Ca(OH)<sub>2</sub>.

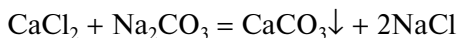
Вторая реакция Ca(OH)<sub>2</sub> = CaO + H<sub>2</sub>O является типичной реакцией *разложения*: здесь одно вещество Ca(OH)<sub>2</sub> разлагается с образованием двух других.

В реакциях *обмена* количество реагентов и продуктов обычно одинаково. В таких реакциях исходные вещества обмениваются между собой атомами и даже целыми составными частями своих молекул. Например, при сливании раствора CaBr<sub>2</sub> с раствором HF выпадает осадок. В растворе ионы кальция и водорода обмениваются между собой ионами брома и фтора. Реакция происходит только в одном

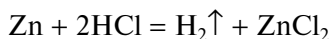
направлении, потому что ионы кальция и фтора связываются в нерастворимое соединение  $\text{CaF}_2$  и после этого «обратный обмен» ионами уже невозможен:



При сливании растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тоже выпадает осадок, потому что ионы кальция и натрия обмениваются между собой частицами  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  с образованием нерастворимого соединения — карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .

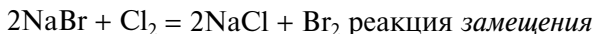


Стрелка рядом с продуктом реакции показывает, что это соединение нерастворимо и выпадает в осадок. Таким образом, стрелку можно использовать и для обозначения удаления какого-нибудь продукта из химической реакции в виде осадка ( $\downarrow$ ) или газа ( $\uparrow$ ). Например:



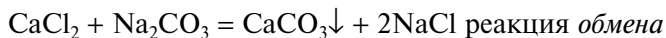
Последняя реакция относится к еще одному типу химических реакций — реакциям *замещения*. Цинк *заместил* водород в его соединении с хлором ( $\text{HCl}$ ). Водород при этом выделяется в виде газа (посмотрите опыт «б» в конце параграфа).

Реакции замещения внешне могут быть похожи на реакции обмена. Отличие заключается в том, что в реакциях замещения участвуют атомы какого-нибудь *простого* вещества, которые замещают атомы одного из элементов в сложном веществе. Например:



(в левой части уравнения есть простое вещество — молекула хлора  $\text{Cl}_2$ , и в правой части есть простое вещество — молекула брома  $\text{Br}_2$ ).

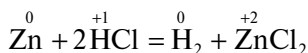
В реакциях *обмена* и реагенты и продукты являются сложными веществами. Например:



(в этом уравнении реагенты и продукты — сложные вещества).

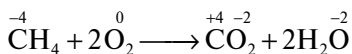
Деление всех химических реакций на реакции соединения, разложения, замещения и обмена — не единственное. Есть другой способ классификации: по признаку изменения (или отсутствия изменения) степеней окисления у реагентов и продуктов. По этому признаку все реакции делятся на *окислительно-восстановительные* реакции и все прочие (не окислительно-восстановительные).

Реакция между Zn и HCl является не только реакцией замещения, но и *окислительно-восстановительной реакцией*, потому что в ней изменяются степени окисления реагирующих веществ:



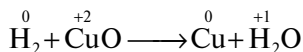
— реакция замещения и одновременно окислительно-восстановительная реакция.

Окислительно-восстановительными являются также реакции метана с кислородом (рис. 5.1), реакция оксида меди с водородом, реакция бромида натрия с хлором. В реакции горения метана



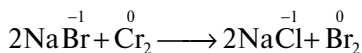
углерод и кислород меняют степень окисления.

В реакции оксида меди с водородом



меняют степень окисления водород и медь;

В реакции бромида натрия с хлором



меняют степень окисления бром и хлор.

А вот все остальные реакции, рассмотренные в этом параграфе, окислительно-восстановительными не являются, потому что в них не изменяются степени окисления атомов ни в реагентах, ни в продуктах.

Рекомендуем посмотреть, как реагируют цинк и соляная кислота с выделением водорода (реакция замещения, окислительно-восстановительная реакция).



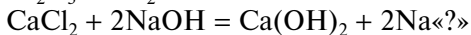
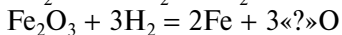
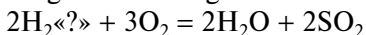
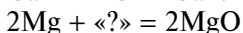
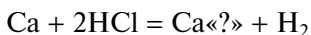
## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

- а) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства →  
2. Восстановление меди водородом из оксида меди (II).  
б) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства →  
6. Получение водорода и проверка его на чистоту.

## Задачи

**5.1.** На месте знаков «?» правильно заполните пропуски в уравнениях химических реакций:



**5.2.** Приведены 8 разных химических реакций:



$\text{Zn} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{ZnCl}_2$  (реакция происходит в растворе)

$\text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2$  (реакция идет при нагревании в газовой фазе)

$\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$  (реакция идет при нагревании порошков Cu и S)

$\text{AgF} + \text{NaCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaF}$  (реакция происходит в растворе)

$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$  (реакция происходит при нагревании)

$\text{CuBr}_2 + \text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NaBr}$  (реакция происходит в растворе)

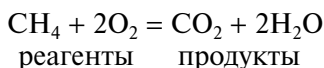
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (реакция происходит при нагревании)

- а) Найдите среди них реакции соединения, разложения, замещения и обмена. Запишите их уравнения в четыре столбика (по две реакции каждого типа в столбике);  
б) уравняйте реакции; в) подчеркните те реакции, которые

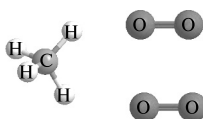
являются окислительно-восстановительными. Укажите в них степени окисления атомов в реагентах и продуктах.

## § 5.2. Закон сохранения массы

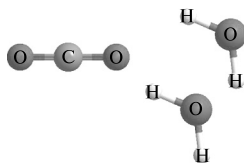
Давайте вернемся к реакции между метаном и кислородом, рассмотренной в предыдущем параграфе. В этой реакции метан и кислород — реагенты, а диоксид углерода и вода — продукты.



Изготовим пластилиновые модельки *реагентов*, похожие на те, что изображены на рисунке:



Мы можем *разобрать* эти модельки на отдельные атомы и тут же *собрать* из них модельки продуктов. Для этого нам не потребуется *никаких других деталей* — только те атомы, которые мы взяли из одной «молекулы» метана и двух «молекул» кислорода.



Разумеется, масса всех пластилиновых «атомов» при этом не изменилась, хотя перед нами теперь лежат уже совсем другие «молекулы» — диоксида углерода и воды.

Этот простой опыт иллюстрирует один из важнейших законов природы — *закон сохранения массы*. Новые вещества не получаются из ничего и не могут обратиться в ничто. Масса (вес) реагентов всегда в точности равна массе (весу) продуктов химической реакции. Этот фундаментальный закон впервые открыл русский ученый М.В. Ломоносов. Немного позже французский химик А. Лавуазье пришел к

тем же выводам и независимо от Ломоносова сформулировал тот же закон.

**Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.**

Когда мы разбирали пластилиновые модельки реагентов  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , чтобы собрать модельки продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , нам не потребовалось что-либо изменять в атомах. Разве что самую малость: к атому углерода в молекуле  $\text{CO}_2$  атомы кислорода прикрепляются не так, как до этого прикреплялись атомы водорода (рис. 5.1).

Значит, изменения коснулись только «внешней поверхности» атома. Там, как мы знаем, в настоящем атоме находится валентная электронная оболочка. Точно так же в химических реакциях изменения касаются только внешних электронов, а вся внутренняя «начинка» атома, находящаяся под его валентной оболочкой, остается неизменной.

Неизменным остается ядро атома и его важнейшая характеристика — заряд ядра  $Z$  (он же — порядковый номер элемента в Периодической таблице). Разбирая и собирая модельки, мы только по-разному составляем одни и те же атомы, то есть меняем *состав* молекул.

Простые опыты с моделями иллюстрируют не только закон сохранения массы, но и определение химической реакции, которое вы уже знаете из предыдущего параграфа.

Теперь, с учетом закона сохранения массы, мы можем сформулировать правила составления химических уравнений:

1) Нужно знать формулы веществ, вступивших в реакцию (формулы реагентов), и формулы веществ, полученных в результате реакции (формулы продуктов).

2) Следует записать левую часть уравнения, где располагаются формулы



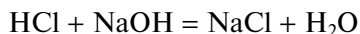
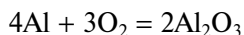
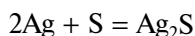
реагентов (в любом порядке). Между формулами ставятся знаки «плюс».

3) Далее следует поставить знак равенства или стрелку и записать правую часть уравнения: формулы продуктов (в любом порядке) и знаки «плюс» между ними.

4) Число атомов каждого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов каждого элемента в правой части уравнения. Для достижения этого нужно подобрать и поставить перед формулами соответствующие коэффициенты.

5) Нельзя менять местами левую и правую части уравнения. Нельзя переносить формулы веществ из одной части уравнения в другую.

Приведем еще несколько примеров правильно записанных уравнений химических реакций:



### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Первоначальные химические понятия → Химические реакции → Закон сохранения массы веществ при химических реакциях (модель опыта М.В. Ломоносова).

### Задачи

**5.3.** В пассажирский самолет перед началом рейса погрузили 200 кг продуктов (масса без упаковки). Как изменилась масса авиалайнера после того, как в полете пассажирам предложили обед и все продукты были съедены?

**5.4.** Красный порошок меди (6,4 г) смешали с желтым порошком серы (3,2 г) и нагрели. Получили черный порошок, не содержащий красных крупинок меди и желтого

порошка серы. Какова масса полученного черного порошка? Напишите уравнение реакции.

**5.5.** 60 г железных опилок нагревали с 32 г порошка серы. Из получившихся темно-коричневых кристаллов удалось с помощью магнита извлечь 4 г железа. Какова масса полученных коричневых кристаллов? Напишите уравнение реакции. Можно ли обнаружить остатки серы в коричневых кристаллах?

**5.6.** Однажды Юх решил попробовать перегнать школьный мел. Он собрал прибор для перегонки, поместил туда ровно 20 г мела ( $\text{CaCO}_3$ ) и сильно нагрел на газовой горелке. К его разочарованию, мел не перегнался, а только растрескался. Из прибора не вытекло ни капли жидкости. Когда мел остыл, Юх решил его взвесить и с удивлением обнаружил, что мела стало почти вдвое меньше: 11,2 г! Наш герой понял, что открыл закон несохранения массы мела при нагревании, а заодно опроверг известный закон сохранения массы! Он немедленно сел писать письмо в Академию наук, но в это время в лабораторию зашел доктор Пилюлькин и объяснил, что в конце опыта в колбе находится уже не мел, а другое соединение. В доказательство Пилюлькин плюнул на «мел». «Мел» зашипел...

Какие реакции произошли в лаборатории? Напишите их уравнения и объясните, куда «исчезли» 8,8 г вещества?

### **§ 5.3. Почему происходит химическая реакция?**

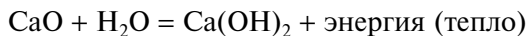
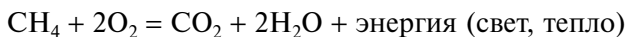
#### **Реакции экзотермические и эндотермические**

Реакция метана с кислородом воздуха, как известно, сопровождается выделением большого количества тепла. Поэтому ее используют в быту для приготовления пищи, нагревания воды и отопления. Природный газ, поступающий в дома по трубам, на 98 % состоит именно из метана.

Реакция оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) с водой тоже сопровождается выделением большого количества тепла.

О чем могут говорить эти факты? При образовании новых химических связей в продуктах реакции выделяется *больше* энергии, чем требуется на разрыв химических свя-

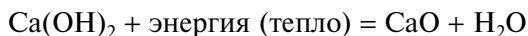
зей в реагентах. Избыток энергии выделяется в виде тепла (а иногда и света).



Такие реакции должны протекать очень легко (как легко катится под гору камень).

Реакции, в которых энергия выделяется, называются *экзотермическими* (от латинского «экзо» — наружу).

Другое дело — обратные реакции. Они аналогичны закатыванию камня в гору. Получить метан из  $\text{CO}_2$  и воды до сих пор не удастся, а для получения негашеной извести  $\text{CaO}$  из гидроксида кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  требуется сильное нагревание. Такая реакция идет только при постоянном притоке энергии извне:



Это говорит о том, что разрыв химических связей в  $\text{Ca(OH)}_2$  требует большей энергии, чем может выделиться при образовании новых химических связей в молекулах  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Реакции, в которых энергия поглощается, называются *эндотермическими* (от «эндо» — внутрь).

Даже экзотермическая реакция не обязательно начинается сразу, как только мы смешаем реагенты. Если открыть конфорку газовой плиты, то метан немедленно входит в соприкосновение с кислородом воздуха, но не реагирует с ним (не загорается). Для того чтобы появился постоянно горящий огонь (а это признак протекания химической реакции), к конфорке нужно поднести зажженную спичку.

Если не сделать этого сразу же, то метан будет постепенно заполнять помещение, не реагируя с кислородом. Это очень опасно. Во-первых, метаном нельзя дышать, а во-вторых, накопившийся в помещении метан (он теперь смешан с кислородом воздуха!) может взорваться от любой маленькой искры.

Искра или спичка служат инициатором реакции. Инициирование подобно небольшому усилию, которое надо приложить, чтобы столкнуть вниз находящийся на склоне горы камень. В дальнейшем энергия для вступления в реак-

цию все новых и новых молекул черпается из тепла, выделяемого в ходе реакции (если реакция экзотермическая).

Признаком протекания химической реакции не обязательно являются огонь, взрыв, выделение или поглощение тепла. О протекании реакции может говорить и выделение газа, выпадение осадка, изменение цвета раствора. Есть много реакций, которые протекают незаметно для глаза. Однако и в них происходит исчезновение одних и возникновение других веществ.

Например, в нашем организме протекает огромное количество химических превращений. Вероятно, человеческая мысль — тоже результат сложных химических реакций. Пока вы читаете этот параграф, в вашей голове произошло несколько интересных химических превращений, обеспечивающих понимание и запоминание прочитанного. Образовались новые молекулы, которых раньше не было. В них теперь «записана» информация об экзотермических и эндотермических реакциях.

Посмотрите две красивые экзотермические реакции: в одной из них энергия выделяется в виде тепла, а в другой — света.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Первоначальные химические понятия → Физические и химические явления → «Вулкан» — разложение дихромата аммония;

б) ... → Первоначальные химические понятия → Физические и химические явления → Выделение света — признак химической реакции (свечение люминола).

## **§ 5.4. Количество вещества. Моль. Молярная масса**

В начале главы мы «записали» уравнение реакции горения метана в виде моделей молекул. На рисунке 5.1 было

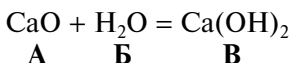
хорошо видно, что для полного протекания реакции на каждую молекулу метана  $\text{CH}_4$  потребуется израсходовать две молекулы кислорода  $\text{O}_2$ .

В воздухе всегда содержится достаточно кислорода для того, чтобы горение метана протекало именно так, как записано в уравнении реакции. Но представим на минуту, что нам надо сконструировать газовую горелку для подводных работ или двигатель космического корабля. Эти устройства должны работать без доступа атмосферного воздуха. Поэтому в таких конструкциях не обойтись без точного подсчета молекул реагентов, поступающих в зону горения (то есть в химическую реакцию). Например, если в камеру сгорания космического двигателя попадает больше молекул топлива, чем может прореагировать с окислителем, то это ведет к снижению тяги двигателя и к бесполезному расходованию части драгоценного топлива.

Но для начала возьмем не «космическую» реакцию, а что-нибудь попроще. Допустим, мы знаем, что вещества **A** и **B** реагируют между собой с образованием продукта **B**. Другими словами, нам известно уравнение химической реакции:



Примером может послужить уже встречавшаяся нам простая реакция:



Остается взять нужные количества **A** ( $\text{CaO}$ ) и **B** ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и провести реакцию. Итак, сколько нужно взвесить **A** и сколько **B**, чтобы реакция прошла до конца и не осталось никаких исходных веществ?

Если мы возьмем одинаковые по *весу* образцы **A** и **B**, то цели не достигнем — продукт **B** обязательно будет загрязнен одним из исходных веществ. Почему это произойдет?

Дело в том, что простейшие *структурные единицы* веществ **A** и **B** состоят из разных наборов атомов —  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти наборы атомов различаются по массе. Значит, в 1 г  $\text{CaO}$  окажется одно количество частиц, а в 1 г  $\text{H}_2\text{O}$  —



другое. При реакции между ними останутся неизрасходованными частицы одного из исходных веществ.

Оксид кальция — ионное соединение и в твердом виде состоит не из молекул (как  $\text{H}_2\text{O}$ ), а из набора ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . Однако его сокращенная формула  $\text{CaO}$  по своей сути ничем не отличается от молекулярной формулы — она так же отражает качественный и количественный состав вещества. Поэтому в дальнейшем мы будем называть  $\text{CaO}$  *молекулой*, а суммарную массу атомов  $\text{Ca}$  и  $\text{O}$  — *молекулярной массой* этого вещества. Что касается  $\text{H}_2\text{O}$ , то здесь кавычки не нужны — вода действительно состоит из молекул в любом состоянии: твердом, жидком, газообразном.

Для работы химикам удобно брать вещества такими *порциями*, которые содержали бы одинаковое количество молекул. Допустим, химик взял порцию  $\text{CaO}$ , в которой содержится  $N$  «молекул» этого вещества. Затем берется некая порция воды, в которой тоже  $N$  молекул. Смешав эти две порции реагентов, химик получает порцию продукта, в которой будет точно  $N$  «молекул»  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

После окончания реакции не останется ни  $\text{CaO}$ , ни  $\text{H}_2\text{O}$  — они полностью превратились в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Легко сосчитать определенное количество яблочек, конфет или монеток, но молекулы отсчитывать затруднительно. Впрочем, это можно делать путем *взвешивания* вещества. Например, работники банков знают, что в 1 кг 10-копеечных монет окажется 540 таких монет. То же самое можно проделать с молекулами. Допустим, нам известно, что  $N$  молекул весят  $M$  г. Достаточно взвесить на весах  $M$  г этого вещества, чтобы быть уверенным, что мы отмерили  $N$  молекул этого вещества. Но как узнать величину  $M$  в граммах?

Масса молекул складывается из масс составляющих ее атомов. Атомные массы (атомные веса) элементов мы можем узнать из Периодической таблицы. Атомный вес  $\text{Ca}$  — 40 а. е. м., а атомный вес кислорода — 16 а. е. м. Следовательно, молекулярный вес (молекулярная масса)  $\text{CaO}$  составит:

$$40 \text{ а. е. м. (Ca)} + 16 \text{ а. е. м. (O)} = 56 \text{ а. е. м. (CaO)}$$

Допустим, мы решили взять для проведения реакции десять «молекул»  $\text{CaO}$  и десять молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Удобно ли

нам будет работать с такими малыми количествами вещества? Разумеется, нет.

Тогда попробуем взвесить на весах по миллиону (1 000 000) молекул каждого реагента. В принципе, можно сосчитать, сколько весит порция из миллиона «молекул» СаО. Мы знаем, что 1 а. е. м. =  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг (это значение нам встречалось в таблице 2.1 из главы 2).

Перейдем для удобства из килограммов в граммы. В граммах масса 1 а. е. м. составляет  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г. Нетрудно умножить эту величину на 56 (число а. е. м. в «молекуле» СаО).

Получим:  $56(1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}) = 93,5 \cdot 10^{-24}$  г. Теперь умножим массу одной молекулы на число самих молекул (миллион). Мы получим вес (в граммах) порции из миллиона «молекул» СаО:

$$93,5 \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot 1\,000\,000 = 93,5 \cdot 10^{-18} \text{ г}.$$

Если вспомнить, что наибольшая точность обычных лабораторных весов составляет 1 мг (это всего лишь  $10^{-3}$  г), то обнаружится, что и миллион «молекул» СаО — совсем неудобная «порция» для взвешивания на весах.

Значит, надо выбрать для работы не миллион, а какую-то другую, более удобную порцию из  $N$  молекул. Видимо, это число  $N$  должно быть намного больше миллиона.

Попробуем найти такое число молекул  $N$ , с которым было бы удобно работать. Это может быть не обязательно число молекул именно СаО или Н<sub>2</sub>О. Число  $N$  должно быть таким, чтобы с его помощью было удобно «отмерять» взвешиванием *любые* молекулы, атомы и вообще частицы, масса которых очень мала (измеряется в атомных единицах массы).

Возьмем одну из таких частиц — протон. Он имеет массу 1 а. е. м. (округленно). Такую же массу имеет нейтрон.

Посчитаем, какое количество протонов (или нейтронов) окажется в 1 г этих частиц. Для этого составим пропорцию:

1 частица (массой 1 а. е. м.) — весит  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г  
 $N$  частиц — весят 1 г  
Отсюда:

$$N = \frac{1}{1,67 \cdot 10^{-24}} = 0,6 \cdot 10^{24} = 6 \cdot 10^{23} \text{ частиц.}$$

Оказывается, очень удобной является *порция* из  $6 \cdot 10^{23}$  частиц (молекул, атомов, ионов и т.д.). Обозначим ее буквой  $N$  (чтобы отличать от любых других порций  $N$ . Если  $N$  равно именно такому числу частиц ( $6 \cdot 10^{23}$ ), то их *вес в граммах численно равен весу этих частиц в а. е. м.*

Другими словами, чтобы перейти от измерений в а. е. м. к измерениям в граммах, *достаточно увеличить шкалу измерений в  $6 \cdot 10^{23}$  раз!*

$$6 \cdot 10^{23} \text{ а. е. м.} = 1 \text{ г}$$

Число  $N = 6 \cdot 10^{23}$  является как бы переводным коэффициентом из шкалы а. е. м. в шкалу граммов. Например, молекулярный вес  $\text{CaO}$  составляет 56 а. е. м. Взвесив на весах 56 г оксида кальция  $\text{CaO}$ , мы тем самым «отсчитали»  $6 \cdot 10^{23}$  структурных единиц («молекул»)  $\text{CaO}$ . Чтобы теперь отсчитать для нашей реакции точно такое же количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , следует взвесить на весах ровно 18 г воды:

$$\begin{array}{rcccl} 1 + 1 \text{ а. е. м.} & + & 16 \text{ а. е. м.} & = & 18 \text{ а. е. м.} \\ \text{вес двух} & & \text{вес одного} & & \text{молекулярный} \\ \text{атомов Н} & & \text{атома О} & & \text{вес H}_2\text{O} \end{array}$$

$$18 \text{ а. е. м.} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 18 \text{ г.}$$

Понятно, что, взвесив 18 г воды, мы тем самым берем нужные нам  $6 \cdot 10^{23}$  молекул воды.

Смешав точно 56 г  $\text{CaO}$  и 18 г  $\text{H}_2\text{O}$ , мы смешиваем *порции* веществ, в которых число структурных единиц  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  абсолютного одинаково. Тем самым мы обеспечиваем полное протекание реакции. В продукте реакции —  $\text{Ca(OH)}_2$  — не должно остаться непрореагировавших  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Такие *порции* из  $6 \cdot 10^{23}$  структурных единиц вещества (атомов, молекул, ионов) называются *молем* вещества. Таким образом, *моль* — это мера количества вещества. Более точное, не округленное количество частиц вещества в 1 моле составляет  $6,022\,045 \cdot 10^{23}$  частиц. С точностью до второго знака после запятой ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) эту величину нужно хорошенько запомнить.

***МОЛЬ — это КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц данного вещества — молекул (если веще-***

**ство состоит из молекул), атомов (если это атомарное вещество), ионов (если вещество является ионным соединением).**

Примеры:

1 моль (1М) воды =  $6 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,

1 моль (1М) железа =  $6 \cdot 10^{23}$  атомов Fe,

1 моль (1М) хлора =  $6 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{Cl}_2$ ,

1 моль (1М) ионов хлора  $\text{Cl}^-$  =  $6 \cdot 10^{23}$  ионов  $\text{Cl}^-$ .

1 моль (1М) электронов  $e^-$  =  $6 \cdot 10^{23}$  электронов  $e^-$ .

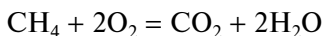
Теперь мы имеем удобную единицу количества вещества *моль*, с помощью которой легко отмерять равные порции молекул или атомов простым взвешиванием.

Разумеется, если мы увеличим или уменьшим взятое нами количество воды (18 г) и оксида кальция (56 г) в одинаковое количество раз, то и порции реагирующих молекул уменьшатся или возрастут во столько же раз.

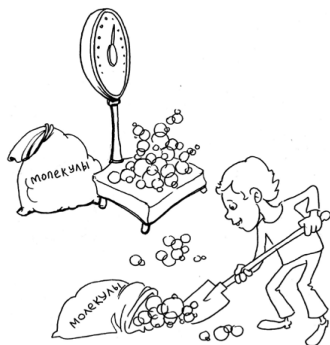
Допустим, 1,8 г воды полностью прореагируют с 5,6 г СаО, а 180 г  $\text{H}_2\text{O}$  тоже без остатка прореагируют с 560 г СаО. Другими словами, 0,1 моля воды прореагирует с 0,1 моля СаО, а 10 молей воды прореагируют с 10 молями СаО и т.д.

Как мы видим, масса одного моля какого-нибудь вещества (в граммах) численно совпадает с молекулярной или атомной массой этого вещества (в а. е. м. или в безразмерном выражении — как в случае относительной атомной или молекулярной массы). Это очень удобно для химических расчетов.

Например, молекулярная масса (молекулярный вес) метана  $\text{CH}_4$  составляет  $(12 + 4) = 16$  а. е. м. Тогда для реакции горения метана:



справедливо, что из 1 моля метана получают 2 моля воды и что из 16 г метана получается  $2 \cdot 18 \text{ г} = 36 \text{ г}$  воды.



Масса одного моля вещества называется *молярной массой*. Она обозначается буквой  $M$  и имеет размерность г/моль. Количество молей вещества  $n$  находят из отношения массы  $m$  этого вещества (г) к его молярной массе  $M$  (г/моль).

$$n = \frac{m \text{ г}}{M \text{ г/моль}}$$

Например, число молей в  $m$  г воды составляет:  $n = m/18$ . Для  $m$  г металлического натрия:  $n = m/23$  и т. д.

И наоборот, массу вещества определяют как произведение молярной массы на количество вещества:  $m = n \cdot M$ . Так, масса 0,1 моля Na составляет 0,1 моль  $\cdot$  23 г/моль = 2,3 г.

Молярная масса численно всегда совпадает с молекулярной массой (или атомной массой — если вещество состоит не из молекул, а из атомов). В таблице 5.1 для иллюстрации приведены молярные массы  $M$  для нескольких веществ разного строения.

Как мы видим, термины «молекулярная масса» и «молярная масса» применимы не только к веществам молекулярного строения, но и к атомарным и ионным веществам.

Таблица 5.1

### Молярные массы различных веществ

Вещество	Молекулярная или атомная масса (округлена)	Молярная масса $M$
Вода $\text{H}_2\text{O}$	18 а. е. м	18 г/моль
CaO	56 а. е. м.	56 г/моль
Углерод $^{12}\text{C}$	12 а. е. м.	12 г/моль
Медь Cu	63,5 а. е. м.	63,5 г/моль
Атом хлора Cl	35,5 а. е. м.	35,5 г/моль*
Ион хлора $\text{Cl}^-$	35,5 а. е. м	35,5 г/моль
Молекула хлора $\text{Cl}_2$	71 а. е. м	71 г/моль*

\* Атомарный хлор и молекулярный хлор — разные вещества, обладающие разными физическими и химическими свойствами.

В таблице 5.1 каждая из указанных в правой колонке «порций» вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц этих веществ.

Молярная масса  $M$  — *постоянная величина для каждого конкретного вещества*. Без нее не обойтись при вычислении количества молей ( $n$ ). Однако в дальнейшем для нас основным рабочим инструментом будет именно *моль* вещества.

Термины «моль» и «молекула» отдаленно связаны между собой. Моль происходит от латинского *moles*, что означает количество, счетное множество, а также масса. Термин «молекула» является уменьшительной формой этого слова и означает «маленькая масса». Таким образом, моль — это такое количество вещества, которое можно считать «большой массой», состоящей из  $6,02 \cdot 10^{23}$  «маленьких масс».

## Задачи

**5.7.** Пользуясь значениями атомных весов элементов из Периодической таблицы, рассчитайте с точностью до целых чисел молекулярный вес (а. е. м) и молярную массу (г) для следующих веществ: NaF, N<sub>2</sub>, NaOH, SO<sub>2</sub>. Сколько молекул содержится в 1 моле каждого из этих веществ?

**5.8.** Сколько молей кислорода содержится в 128 г кислорода?

**5.9.** При грозовых разрядах в атмосфере происходит следующая реакция: N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → NO<sub>2</sub>. Уравняйте реакцию. Сколько молей кислорода потребуется для полного превращения 1 моля азота в NO<sub>2</sub>? Сколько граммов кислорода? Сколько граммов NO<sub>2</sub> образуется?

**5.10.** В стакан налили 180 г воды. Сколько молекул воды в стакане? Сколько это молей H<sub>2</sub>O?

**5.11.** Между собой прореагировали 1 моль кальция и 1 моль хлора. Сколько молей CaCl<sub>2</sub> получилось? Какова масса получившегося хлорида кальция CaCl<sub>2</sub>?

**5.12\*.** Между собой реагируют 4,0 г Ca и 14,2 г Cl<sub>2</sub>. Какие вещества и в каком количестве (в молях и в граммах) останутся после окончания реакции?

**5.13.** Смешали 2 моля водорода и 1 моль кислорода. Смесь взорвали. Сколько молей воды получилось? А сколько граммов?

**5.14\*.** Смешали 4 г водорода и 64 г кислорода. Смесь взорвали. Сколько граммов воды получилось? Сколько граммов кислорода осталось не израсходованным?

**5.15\* (НГУ).** Определите количество вещества (моль) и массу порции пропина  $C_3H_4$ , которая содержит  $6,02 \cdot 10^{21}$  атомов углерода. Какова масса одной молекулы пропина?

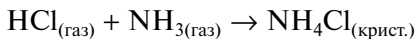
## § 5.5. Молярный объем газов. Закон Авогадро. Постоянная Авогадро

Значение  $6,02 \cdot 10^{23}$  называется *постоянной Авогадро* в честь итальянского химика Амедео Авогадро. Это универсальная постоянная для мельчайших частиц любого вещества. Она имеет обозначение  $N_A$ . Иногда ее также называют *числом Авогадро*.

$$\text{Постоянная Авогадро } N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

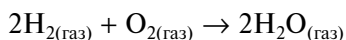
Как мы уже говорили, именно такое количество молекул содержит 1 моль кислорода  $O_2$ , такое же количество атомов в 1 моле железа (Fe), молекул в 1 моле воды  $H_2O$  и т.д. Но для газообразных веществ понятие *моль* имеет еще одну важную особенность: такое количество частиц любого газа всегда занимает *одинаковый объем*. Вот как это выяснилось.

Французский химик и физик Гей-Люссак в 1808 году изучал удивительную (по тем временам) химическую реакцию, в которой из двух газов — хлористого водорода и аммиака — получалось твердое кристаллическое вещество — хлорид аммония:

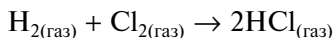


Обнаружилось, что для реакции требуются *равные* объемы обоих газов —  $HCl$  и  $NH_3$ . Если один из этих газов вначале имелся в избытке, то по окончании реакции этот избыток оставался неиспользованным.

Гей-Люссак проводил свои опыты в замкнутом сосуде — достаточно прочном для того, чтобы выдержать реакции, идущие со взрывом. Поэтому он смог изучить и некоторые другие реакции между газами. Выяснилось, что *два* объема водорода со взрывом реагируют с *одним* объемом кислорода, образуя два объема газообразных водяных паров:



Далее: *один* объем водорода реагирует с *одним* объемом хлора, давая 2 объема газообразного хлористого водорода:



В этих и других экспериментах неизменно обнаруживалось, что газы реагируют между собой (и образуются тоже) в простых целочисленных объемных отношениях.

Гей-Люссак опубликовал свои наблюдения, не делая из них никаких выводов. Важные выводы спустя три года сделал итальянский химик Амедео Авогадро. Он предположил, что *равные объемы* любых газов содержат *равное число молекул*.

Действительно, молекулы газов не связаны между собой крепкими связями, как молекулы или атомы твердых веществ. Объем, который они занимают, при прочих равных условиях (температуре и давлении) зависит только от числа молекул газа, но не от конкретного вида этих молекул, поскольку молекулы никак не связаны между собой. Поэтому одинаковые количества молекул разных газов должны занимать одинаковые объемы при данных температуре и давлении.

Как правильно полагал Авогадро, только тогда, когда газы занимали одинаковый объем,  $N$  молекул одного газа и  $N$  молекул другого газа реагировали между собой без остатка в опытах Гей-Люссака. Впоследствии гипотеза о равном числе молекул в одинаковых объемах газов подтвердилась в многочисленных экспериментах.

Так был сформулирован закон, справедливо названный впоследствии *законом Авогадро*:

***Равные объемы любых газов (при одинаковых температуре и давлении) содержат равное число молекул.***

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: если в равных объемах всех газов содержится одинаковое число молекул, то молекулярный вес ( $m$ ) любого газа должен быть пропорционален его плотности:  $m = k \cdot d$  (где  $d$  — плотность,  $k$  — некий коэффициент пропорциональности).

Действительно, плотность ( $d$ ) газа, как и любого физического тела, измеряется в граммах на литр. Если в литре какого-то газа с «тяжелыми» молекулами, и в литре другого газа — с «легкими» молекулами — этих молекул одинаковое число, то 1 л первого



газа должен весить больше — иными словами, для него значение плотности в граммах на литр будет выше.

Чтобы определить коэффициент пропорциональности  $k$ , можно воспользоваться измерениями плотности разных газов — например, водорода и кислорода (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Плотность газа и его молекулярная масса связаны постоянным коэффициентом  $k$ . Плотности газов даны при нормальных условиях**

Газ	Плотность $d$ (г/л)	Молекулярный вес	Коэффициент $k$
H <sub>2</sub>	0,0894	2,0	22,37
O <sub>2</sub>	1,427	32,0	22,42
Среднее значение:			22,4

Если молекулярный вес газа мы заменим его молярной массой ( $M$  г/моль), то получим уравнение:

$$M \text{ (г/моль)} = k \cdot d \text{ (г/л)}.$$

Здесь размерность коэффициента  $k$  должна быть (л/моль). Например, для кислорода:

$$k = \frac{M}{d} = \frac{32 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1,428 \frac{\text{г}}{\text{л}}} = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$$

Иными словами, коэффициент  $k$  оказывается не просто коэффициентом пропорциональности — он показывает, *сколько литров занимает 1 моль любого газа*.

**1 моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) занимает объем 22,4 л.**

**Нормальными условиями (н. у.) считают температуру 0 °С (273 К) и давление 1 атм (760 мм ртутного столба, или 101 325 Па).**

Итак, 22,4 л — *молярный объем газов* при нормальных условиях. Это очень важная величина, которую следует запомнить. С ее помощью, как мы увидим дальше, можно делать интересные и полезные химические расчеты.

Остается выяснить, как была определена постоянная Авогадро — число молекул газа в 22,4 л газа и в 1 моле любого вещества. Но об этом — в параграфе 5.6.

Посмотрите опыт, о котором рассказывалось в начале параграфа: получение из двух газообразных веществ (хлороводорода и аммиака) кристаллического соединения — хлорида аммония.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Азот, аммиак → Дым без огня, взаимодействие аммиака с хлороводородом.

### **Задачи**

**5.16.** Какой объем при нормальных условиях (н. у.) занимают 56 г газообразного азота?

**5.17.** Какой объем при н. у. занимают 80 г газообразного аргона?

**5.18.** Чем меньше плотность газа, тем больше подъемная сила у шара, наполненного этим газом. Какова плотность водорода (г/л)? Какова плотность гелия (г/л)? Какой из двух газов выгоднее использовать для заполнения воздушных шаров?

**5.19.** В кислородной подушке при н. у. находится 6,72 л кислорода. Сколько это граммов кислорода? Сколько это молей кислорода?

**5.20.** Вычислите плотность газа метана  $\text{CH}_4$  (г/л) при н. у.

**5.21.** Некий газ при н.у. имеет плотность 3,17 г/л. Найдите молярную массу и молекулярный вес этого газа. Какой это газ? Напишите его формулу и назовите (пользуйтесь Периодической таблицей).

**5.22\*.** Определите молекулярную массу газообразного соединения азота с кислородом, имеющего плотность 1,34 г (н. у.). Какова молекулярная формула этого соединения?

**5.23.** Какова плотность газообразного сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  в граммах на литр (при н. у.)?

**5.24\*.** Средняя молекулярная масса воздуха 29 (это смесь газов!). Плотность воздуха (1,295 г/л) — больше, чем у водорода или гелия, поэтому наполненные этими газами шары взлетают («всплывают») в земной атмосфере. Вопросы: а) Можно ли полететь на воздушном шаре, наполненном неонам? б) Можно ли полететь на воздушном шаре, наполненном сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$ ? в) Можно ли летать на шаре, наполненном  $\text{H}_2\text{S}$ , на Венере, где атмосфера состоит из газообразного диоксида углерода  $\text{CO}_2$ ? Кстати, сероводород постоянно извергается из венерианских вулканов, поэтому решение задачи в будущем может иметь (или не иметь) практическое значение.



**5.25\* (НГУ).** Сколько молекул содержится в 60 г фтористого водорода ( $\text{HF}$ )? В каком объеме газообразного фтора (н. у.) содержится такое же число молекул?

## § 5.6. Уравнение Клапейрона—Менделеева.

### Связь между числом молей газа, его температурой, объемом и давлением

Газы нередко бывают реагентами и продуктами в химических реакциях. Не всегда удается заставить их реагировать между собой при нормальных условиях. Поэтому нужно научиться определять число молей газов в условиях, отличных от нормальных.

Для этого используют *уравнение состояния идеального газа* (его также называют уравнением Клапейрона—Менделеева):

$$PV = nRT,$$

где  $n$  — число молей газа;  $P$  — давление газа (например, в *атм*);  $V$  — объем газа (в литрах);  $T$  — температура газа (в кельвинах);  $R$  — газовая постоянная (0,0821 л · атм/моль · К).

Например, в колбе объемом 2,6 л находится кислород при давлении 2,3 атм и температуре 26 °С. Вопрос: сколько молей  $\text{O}_2$  содержится в колбе?

Из газового закона найдем искомое число молей  $n$ :

$$n = \frac{PV}{RT}, \text{ отсюда}$$

$$n = \frac{2,3 \text{ атм} \cdot 2,6 \text{ л}}{0,0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 299 \text{ К}} = 0,24 \text{ моля } \text{O}_2$$

Не следует забывать преобразовывать температуру из градусов Цельсия в кельвины:  $273^\circ\text{C} + 26^\circ\text{C} = 299 \text{ К}$ . Вообще говоря, чтобы не ошибиться в подобных вычислениях, нужно внимательно следить за размерностью величин, подставляемых в уравнение Клапейрона—Менделеева. Если давление дается в миллиметрах ртутного столба, то нужно перевести его в атмосферы, исходя из соотношения:  $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$  Давление, заданное в паскалях (Па), также можно перевести в атмосферы исходя из того, что  $101\,325 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$ .

Можно проводить вычисления и в системе СИ, где объем измеряется в  $\text{м}^3$ , а давление в Па. Тогда используется значение газовой постоянной для системы СИ:  $R = 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ . В этом параграфе мы будем использовать объем в литрах и давление в атмосферах.

Решим такую задачу: некоторое количество газа гелия при  $78^\circ\text{C}$  и давлении  $45,6 \text{ атм}$  занимает объем  $16,5 \text{ л}$ . Каков объем этого газа при нормальных условиях? Сколько это молей гелия?

Можно, конечно, просто подставить данные нам значения в уравнение Клапейрона—Менделеева и сразу получить число молей  $n$ . Но что делать, если на экзамене вы забыли численное значение  $R$ ? Газовую постоянную не нужно запоминать — ее можно легко вычислить в любой момент. Действительно,  $1 \text{ моль}$  газа при нормальных условиях ( $1 \text{ атм}$  и  $273 \text{ К}$ ) занимает объем  $22,4 \text{ л}$ . Тогда:

$$PV = nRT, \text{ следовательно}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ К}} = 0,082$$

Другой способ заключается в том, чтобы заставить газовую постоянную  $R$  сократиться. Снова вспомним, что нормальные условия — это давление  $1 \text{ атм}$  и температура  $0^\circ\text{C}$  ( $273 \text{ К}$ ). Запишем

все, что нам известно про исходные (в задаче) и конечные (при н. у.) значения  $P$ ,  $V$  и  $T$  для нашего газа:

Исходные значения:  $P_1 = 45,6$  атм,  $V_1 = 16,5$  л,  $T_1 = 351$  К;

Конечные значения:  $P_2 = 1$  атм,  $V_2 = ?$   $T_2 = 273$  К.

Очевидно, что уравнение Клапейрона—Менделеева одинаково справедливо как для начального состояния газа, так и для конечного:

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

Если теперь почленно разделить верхнее уравнение на нижнее, то при неизменном числе молей  $n$  мы получаем:

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

После подстановки всех известных нам значений легко вычислить объем газа  $V_2$  при н. у. — он составит 585 л. Поделив это число на молярный объем газа при н. у. (22,4 л/моль), найдем число молей гелия:  $585/22,4 = 26,1$  моль.

Некоторых из вас, возможно, интересует вопрос, каким образом удалось определить постоянную Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ? Действительно, ранее мы получили близкое значение  $6 \cdot 10^{23}$  исходя из массы протона и нейтрона  $1,67 \cdot 10^{24}$  г. Но в 1811 году, когда Авогадро высказал свою гипотезу, ничего не было известно не только о массе протона или нейтрона, но и о самом существовании этих частиц!

Значение числа Авогадро было экспериментально установлено только в конце XIX — начале XX века. Опишем один из таких экспериментов.

В откачанный до глубокого вакуума сосуд объемом  $V = 30$  мл поместили навеску элемента радия массой 0,5 г и выдержали там в течение одного года. Было известно, что за секунду 1 г радия испускает  $3,7 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц. Эти частицы представляют собой ядра гелия, которые тут же принимают электроны из стенок сосуда и превращаются в атомы гелия. За год давление в сосуде выросло до  $7,95 \cdot 10^{-4}$  атм (при температуре 27 °С). Изменением массы радия за год можно пренебречь. Итак, чему равна  $N_A$ ?

Сначала найдем, сколько  $\alpha$ -частиц (то есть атомов гелия) образовалось за один год. Обозначим это число как  $N$  атомов:

$$\begin{aligned} N &= 3,7 \cdot 10^{10} \cdot 0,5 \text{ г} \cdot 60 \text{ сек} \cdot 60 \text{ мин} \cdot 24 \text{ час} \cdot 365 \text{ дней} = \\ &= 5,83 \cdot 10^{17} \text{ атомов.} \end{aligned}$$

Запишем уравнение Клапейрона—Менделеева  $PV = nRT$  и заметим, что число молей гелия  $n = N/N_A$ . Отсюда:

$$N_A = \frac{NRT}{PV} = \frac{5,83 \cdot 10^{17} \cdot 0,0821 \cdot 300}{7,95 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-2}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

В начале XX века этот способ определения постоянной Авогадро был самым точным. Но почему так долго (в течение года) длился эксперимент? Дело в том, что радий добывается очень трудно. При его малом количестве (0,5 г) радиоактивный распад этого элемента дает очень мало гелия. А чем меньше газа в замкнутом сосуде, тем меньшее он создаст давление и тем большей будет ошибка измерения. Понятно, что ощутимое количество гелия может образоваться из радия только за достаточно долгое время.

О других подходах к экспериментальному определению постоянной Авогадро можно прочитать в задаче к этому параграфу.

## Задачи

**5.26.** В стальном баллоне объемом 40 л находится водород под давлением 60 атм и температуре 25 °С. Сколько молей водорода в баллоне? Сколько граммов? Какой объем займет водород из баллона при н. у.?

**5.27.** В замкнутом сосуде объемом 1 л, из которого откачан воздух, нагрели образец известняка  $\text{CaCO}_3$ , который разлагается по уравнению:  $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO}$ . После того как сосуд остыл до 20 °С, давление в нем составило 2,4 атм. Какова была масса образца  $\text{CaCO}_3$ , если он разложился полностью? Объемом твердых веществ в сосуде можно пренебречь.

**5.28.** В химической реакции, проводимой в замкнутом сосуде, из которого откачан воздух, должно образоваться 2,24 л кислорода (н. у.). Каким нужно выбрать объем сосуда, чтобы при температуре 30 °С давление в нем не превысило 2 атм?

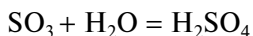
**5.29\*.** Различными экспериментальными методами найдено среднее значение для радиуса атома алюминия  $r = 1,43 \cdot 10^{-8}$  см. Плотность металлического алюминия  $d = 2,7$  г/см<sup>3</sup>, атомная масса  $A = 27,0$ . На основании этих данных оцените порядок величины постоянной Авогадро  $N_A$ .

*Подсказка:* атомный объем (объем одного грамм-атома) алюминия  $V = A/d$ , и в нем содержится  $N_A$  атомов алюминия.

## § 5.7. Вычисления по химическим формулам и химическим уравнениям

В сочетании с уравнением химической реакции *моль* вещества является очень удобным инструментом для химических расчетов.

Например, требуется получить 100 г серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из оксида серы  $\text{SO}_3$  по реакции:



Спрашивается, сколько литров газообразного  $\text{SO}_3$  потребуется взять для этого при н. у.? И сколько воды потребуется для реакции?

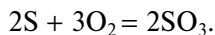
Подход к решению этой задачи становится ясным, как только мы запишем уравнение реакции вместе со всеми известными нам данными:

<i>Уравнение:</i>	$\text{SO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{H}_2\text{SO}_4$
<i>Молекулярный вес:</i>	80		18		98
<i>Молярная масса:</i>	80 г/моль		18 г/моль		98 г/моль
<i>Соотношение молей:</i>	1 моль		1 моль		1 моль
<i>Что известно:</i>	? л газа		? г воды		100 г (1,02 моля)

Как только мы вычислим, что 100 г серной кислоты — это 1,02 моля серной кислоты ( $100 \text{ г} / 98 \text{ г/моль} = 1,02 \text{ моля } \text{H}_2\text{SO}_4$ ), сразу становится ясно, что  $\text{SO}_3$  для реакции требуется тоже 1,02 моля или ( $1,02 \text{ моля} \cdot 22,4 \text{ л/моль}$ ) = 22,85 л.

Воды тоже потребуется 1,02 моля или ( $1,02 \text{ моля} \times 18 \text{ г/моль}$ ) = 18,4 г. Если ошибиться с количеством воды (добавить ее больше), то получится не концентрированная, а разбавленная серная кислота.

Усложним задачу. Допустим, в лаборатории нет  $\text{SO}_3$ , но есть сера. Сколько серы и сколько кислорода потребуется для получения тех же 100 г серной кислоты? Уравнение получения  $\text{SO}_3$  выглядит несколько сложнее:



Удобнее разделить левую и правую часть этого уравнения на 2, чтобы в правой части был только 1 моль  $\text{SO}_3$  (как в

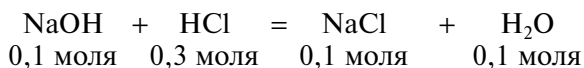
уравнении получения серной кислоты). После этого опять запишем все известные нам данные:

Уравнение:	S	+	3/2 O <sub>2</sub>	=	SO <sub>3</sub>
Молекулярный вес:	32		32		80
Молярная масса:	32 г/моль		32 г/моль		80 г/моль
Соотношение молей:	1 моль		3/2 моля		1 моль
Что известно:	? г		? л газа		22,85 л (1,02 моля)

По уравнению реакции видно, что серы потребуется тоже 1,02 моля или  $(1,02 \text{ моля} \cdot 32 \text{ г/моль}) = 32,6 \text{ г}$ . Кислорода же потребуется  $\frac{3}{2} \cdot 1,02 \text{ моля}$ . Умножим 1,02 на  $\frac{3}{2}$  и получим 1,53 моля кислорода, что при н.у. составляет  $(1,53 \text{ моля} \cdot 22,4 \text{ л/моль}) = 34,27 \text{ л}$  газообразного O<sub>2</sub>.

Таким образом, с помощью *моля* химики могут не только «взвешивать» на весах нужное им количество молекул, но и рассчитывать необходимые массы реагентов и продуктов в химических реакциях, когда к делу привлекаются еще и уравнения этих реакций.

Особенно удобны моли в тех случаях, когда один из реагентов взят в избытке. Например, по уравнению реакции, в котором уже посчитаны загрузки реагентов в молях:



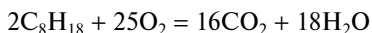
можно легко догадаться, что продуктов реакции получится только по 0,1 моля, а 0,2 моля HCl останутся неизрасходованными.

Давайте сделаем немного более сложный, но и более интересный расчет. Результат его окажется для вас неожиданным. Знаете ли вы, что обычный автомобиль потребляет кислорода в несколько раз больше, чем бензина? Причем не по объему (это бы нас не удивило), а по *весу*!

Давайте проверим. Молекулярная формула наиболее качественного бензина — C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. Обычный бензин представляет собой смесь нескольких соединений, но мы специально возьмем самый хороший (образцовый) бензин, состоящий только из C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. В двигателе внутреннего сгорания бензин реагирует с кислородом воздуха O<sub>2</sub>. При этом выделяются углекислый газ, вода и большое количество тепловой энергии, которую двигатель преобразует в механическую.



Уравнение сгорания бензина выглядит так:



Обратите внимание: для сгорания 2 молекул бензина требуется 25 молекул кислорода! Конечно, молекула бензина тяжелее, но зато более легких молекул кислорода требуется очень много!

Бак легкового автомобиля обычно вмещает 40 л бензина. Плотность бензина 0,7 кг/л. Следовательно, в полном баке находится 28 кг бензина. Попробуйте самостоятельно посчитать, сколько *килограммов* кислорода «съедает» автомобиль от заправки до заправки.

Результат будет таким: 98 244 г, или более 98 кг кислорода!

Кислород занимает в атмосфере примерно пятую часть, поэтому уничтожение такого его количества делает совершенно непригодным для дыхания примерно 350 кубических метров воздуха. Но этого мало: автомобиль выбросил в атмосферу значительное количество также непригодного для дыхания диоксида углерода  $CO_2$ .

Итак, ответ получился неожиданным, как мы и обещали: 98 кг «съеденного» автомобилем кислорода — это *по весу* в 3,5 раза больше израсходованного бензина (28 кг)! Надо учесть, что мощные грузовики и тяжелые автобусы расходуют кислорода гораздо больше уже потому, что тратят больше бензина или дизельного топлива на каждый километр пути (посмотрите опыт в конце параграфа — горение углеводородов, близких по составу к дизельному топливу).



Ежедневно на дороги выезжают *миллионы* автомобилей только в нашей стране. А сколько поднимается в небо самолетов, сколько огромных судовых двигателей на морях и реках не останавливается ни днем ни ночью?

Запасы свободного кислорода на нашей планете возобновляются зелеными растениями — водорослями, деревьями, кустарниками, травами. Невольно проникаешься уважением к этим живым лабораториям, которые ежедневно трудятся для того, чтобы не дать людям и животным задохнуться от недостатка кислорода.

Люди не собираются отказываться от удобств, связанных с бензиновыми двигателями, но в качестве платы за этот комфорт необходимо по крайней мере беречь растения, делиться с ними местом в той среде обитания, которую мы вместе занимаем.

## Интернет:

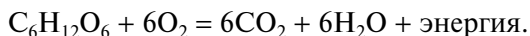
Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Органическая химия. Видеоопыты → ...

... → Предельные углеводороды → 1. Горение твердых углеводородов (на примере парафина).

## Задачи

**5.30.** Пес Булька стащил у доктора Пилюлькина и съел упаковку глюкозы массой 1 г. Обеспокоенный охотник Пулька пришел к Юху узнать — не произойдет ли в Булькином организме каких-нибудь нежелательных реакций? Юх достал книжку и прочитал, что глюкоза не ядовита, имеет формулу  $C_6H_{12}O_6$  и представляет собой сладкий белый порошок, являющийся питательным веществом. В организме глюкоза окисляется по уравнению:



Юх долго считал и сообщил Пульке, сколько литров  $CO_2$  при нормальных условиях и сколько граммов воды образуется из глюкозы в Булькином организме. Успокоенный Пулька горячо благодарил Юха. Какие цифры получил Юх?

**5.31.** Сколько нужно взять граммов металлического натрия и литров хлора (при н. у.), чтобы получить 100 г соли  $NaCl$  взаимодействием между этими двумя простыми веществами?

**5.32\*** (НГУ). Содержание веществ в растворах часто указывают в молях растворенного вещества на литр раствора. Сколько молей  $HCl$  (в пересчете на 1 литр раствора) содержится в 560 мл воды, которая поглотила (без изменения объема) весь  $HCl$ , образовавшийся в химической реакции 2 г водорода с 2 г хлора?

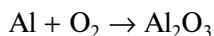
**5.33\***. Рассчитайте объем  $CO_2$  (н. у.), выброшенного в атмосферу при сгорании в автомобильном двигателе 28 кг (40 л) бензина  $C_8H_{18}$ .

## § 5.8. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Многие химические реакции уравниваются простым подбором коэффициентов. Но иногда возникают сложности: количество атомов какого-нибудь элемента в левой и правой частях уравнения никак не удается сделать одинаковым без того, чтобы не нарушить «равновесия» между атомами других элементов.

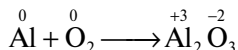
Чаще всего такие сложности возникают в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Для их уравнивания используют несколько способов, из которых мы пока рассмотрим один — метод электронного баланса.

Напишем уравнение реакции между алюминием и кислородом (посмотрите опыт «а» в конце параграфа):

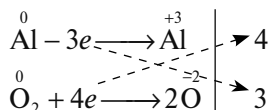


Пусть вас не вводит в заблуждение простота этого уравнения. Наша задача — разобраться в методе, который в будущем позволит вам уравнивать гораздо более сложные реакции.

Итак, в чем заключается метод электронного баланса? Баланс — это равенство. Поэтому следует сделать одинаковым количество электронов, которые *отдает* один элемент и *принимает* другой элемент в данной реакции. Первоначально это количество выглядит разным, что видно из разных степеней окисления алюминия и кислорода:

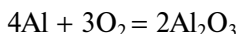


Алюминий отдает электроны (приобретает положительную степень окисления), а кислород — принимает электроны (приобретает отрицательную степень окисления). Чтобы получить степень окисления +3, атом алюминия должен отдать три электрона. Молекула кислорода, чтобы превратиться в кислородные атомы со степенью окисления -2, должна принять четыре электрона:



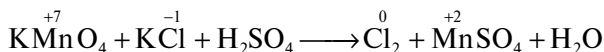
Чтобы количество отданных и принятых электронов выровнялось, первое уравнение надо умножить на 4, а второе на 3. Для этого достаточно переместить числа отданных и принятых электронов против верхней и нижней строчки так, как показано на схеме вверху.

Если теперь в уравнении перед восстановителем (Al) мы поставим найденный нами коэффициент 4, а перед окислителем (O<sub>2</sub>) — найденный нами коэффициент 3, то количество отданных и принятых электронов выравняется и становится равным 12. Электронный баланс достигнут. Видно, что перед продуктом реакции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходим коэффициент 2. Теперь уравнение окислительно-восстановительной реакции уравнено:

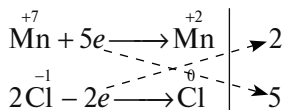


Все преимущества метода электронного баланса проявляются в более сложных случаях, чем окисление алюминия кислородом. Например, известная всем марганцовка — марганцовокислый калий KMnO<sub>4</sub> — является сильным окислителем за счет атома Mn в степени окисления +7. Даже анион хлора Cl<sup>-</sup> отдает ему электрон, превращаясь в атом хлора. Это иногда используют для получения газообразного хлора в лаборатории.

Приведем уравнение реакции, в которой степени окисления меняются только у атомов марганца и хлора (поэтому для остальных атомов их можно не указывать):

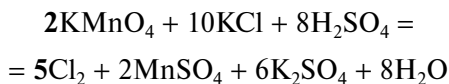


Составим схему электронного баланса:



Двойка и пятерка — *главные* коэффициенты уравнения, благодаря которым удастся легко подобрать все другие коэффициенты. Перед Cl<sub>2</sub> следует поставить коэффициент 5 (или 2 · 5 = 10 перед KCl), а перед KMnO<sub>4</sub> — коэффициент 2. Все остальные коэффициенты привязывают к этим

двум коэффициентам. Это гораздо легче, чем действовать простым перебором чисел.



Чтобы уравнять количество атомов калия (12 атомов слева), надо перед  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в правой части уравнения поставить коэффициент 6. Наконец, чтобы уравнять кислород и водород, достаточно перед  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  поставить коэффициент 8. Мы получили уравнение в окончательном виде.

Метод электронного баланса, как мы видим, не исключает и обыкновенного подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, но может заметно облегчить такой подбор.

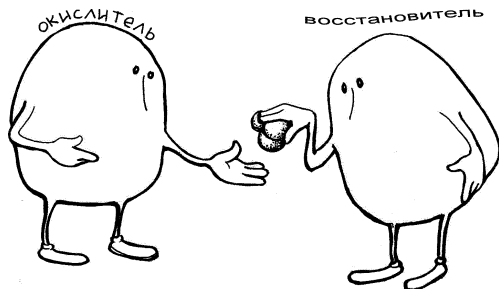
Окислительно-восстановительные реакции играют огромную роль в природе и технике. Без этих реакций невозможна жизнь, потому что дыхание, обмен веществ, синтез растениями клетчатки из углекислого газа и воды — все это окислительно-восстановительные процессы.

В технике с помощью реакций этого типа получают такие важные вещества как аммиак ( $\text{NH}_3$ ), серную ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и соляную ( $\text{HCl}$ ) кислоты и многие другие продукты. Вся металлургия основана на восстановлении металлов из их соединений — руд. Большинство химических реакций — окислительно-восстановительные.

Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций:

1) Реакции *межмолекулярного* окисления-восстановления (когда окислитель и восстановитель — разные вещества);

2) Реакции *диспропорционирования* — когда окислителем и восстановителем может служить одно и то же вещество;

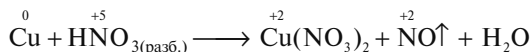


3) Реакции *внутримолекулярного* окисления-восстановления (когда одна часть молекулы выступает в роли окислителя, а другая — в роли восстановителя).

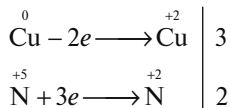
Рассмотрим примеры реакций трех типов.

1. Реакциями межмолекулярного окисления-восстановления являются все уже встречавшиеся в этом параграфе реакции.

Рассмотрим еще один, несколько более сложный случай, когда не весь окислитель может быть израсходован в реакции, поскольку часть его участвует в обычной — не окислительно-восстановительной реакции обмена:

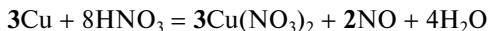


Вы можете посмотреть, как идет эта реакция (опыт «б» в конце параграфа). Часть частиц  $\text{NO}_3^-$  участвует в реакции в качестве окислителя, давая оксид азота  $\text{NO}$ , а часть ионов  $\text{NO}_3^-$  в неизменном виде переходит в соединение меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Составим электронный баланс:



Поставим найденный для меди коэффициент 3 перед  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . А вот коэффициент 2 следует поставить только перед  $\text{NO}$ , потому что весь имеющийся в нем азот участвовал в окислительно-восстановительной реакции. Было бы ошибкой поставить коэффициент 2 перед  $\text{HNO}_3$ , потому что это вещество включает в себя и те атомы азота, которые не участвуют в окислении-восстановлении и входят в состав продукта  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (частицы  $\text{NO}_3^-$  здесь иногда называют «ионом-наблюдателем»).

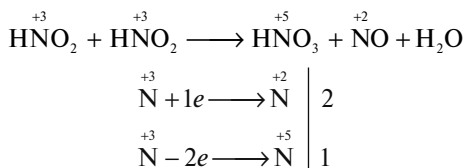
Остальные коэффициенты подбираются без труда по уже найденным:



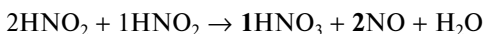
2. Реакции *диспропорционирования* происходят тогда, когда молекулы одного и того же вещества способны окислять и восстанавливать друг друга. Это становится возможным, если вещество содержит в своем составе атомы какого-либо элемента в *промежуточной* степени окисления. Следовательно, степень окисления способна как понижаться, так и повышаться. Например:



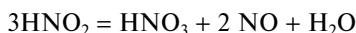
Эту реакцию можно представить как реакцию между  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_2$  как окислителем и восстановителем и применить метод электронного баланса:



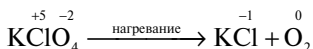
Получаем уравнение:



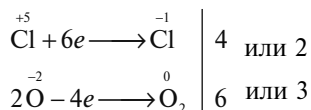
Или, складывая вместе моли  $\text{HNO}_2$ :



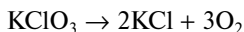
3. Реакции *внутримолекулярного* окисления-восстановления происходят тогда, когда в молекуле соседствуют атомы-окислители и атомы-восстановители. Рассмотрим разложение бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  при нагревании:



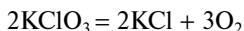
Это уравнение также подчиняется требованию электронного баланса:



Здесь возникает сложность — какой из двух найденных коэффициентов поставить перед  $\text{KClO}_3$  — ведь эта молекула содержит и окислитель и восстановитель? В таких случаях найденные коэффициенты ставятся перед продуктами:



Теперь ясно, что перед  $\text{KClO}_3$  надо поставить коэффициент 2.



Внутримолекулярная реакция разложения бертолетовой соли при нагревании используется при получении кислорода в лаборатории.

Мы рассмотрели важнейшие типы окислительно-восстановительных реакций и метод электронного баланса, но пока не касались вопроса составления уравнений таких реакций.

Распространенное заблуждение заключается в том, что вы можете сразу предсказать продукт (или продукты) окислительно-восстановительной реакции. Это не так. Лишь по мере накопления опыта, особенно в лаборатории, вы сможете делать все больше и больше правильных предсказаний. А пока следует научиться уравнивать реакции, реагенты и продукты которых заранее известны.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

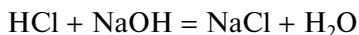
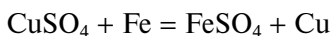
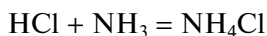
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Металлы → Алюминий → 5. Горение алюминия на воздухе.

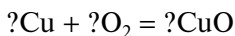
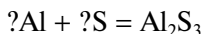
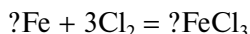
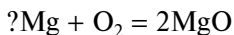
б) ... → Подгруппа азота → Азотная кислота → 4. Окислительные свойства азотной кислоты.

### Задачи к главе 5

**5.34.** К какому типу можно отнести каждую из приведенных реакций?



**5.35.** Подберите пропущенные коэффициенты в следующих уравнениях химических реакций:



**5.36.** Какое количество (моль) элемента хрома содержится в 20,8 г этого металла?

**5.37.** Какова масса  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул метана  $\text{CH}_4$ ?



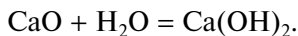
**5.38.** Какова масса оксида железа (III) —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятого количеством 0,25 моля?

**5.39.** Однажды Юх собрался взять для реакции 1 моль магния. Он долго смотрел в Периодическую таблицу, а затем взвесил ровно 12 г магния. Во сколько раз ошибся Юх?

**5.40.** При определенных условиях (отличных от н. у.) 1 моль азота  $\text{N}_2$  реагирует с 3 молями водорода  $\text{H}_2$ , образуя 2 моля газообразного аммиака  $\text{NH}_3$ . Напишите уравнение этой реакции и определите: а) объемные соотношения газов; б) сколько граммов аммиака образуется из 1 моля азота?

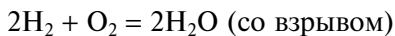
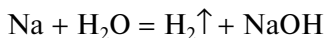
**5.41.** Для штукатурки кирпичных стен применяют известковый раствор, который готовят так: берут 1 весовую часть гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 3,5 весовой части мелкого просеянного песка. Затем перемешивают, добавляя воду до тех пор, пока не получится тестообразное вещество. Если имеется 7 кг 560 г негашеной извести  $\text{CaO}$ , то сколько просеянного песка потребуется для приготовления штукатурного раствора?

*Примечание:* приготовление гашеной извести происходит по уравнению:



**5.42.** На чашках весов уравновешены два стакана с растворами серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Берут кусочки железа и цинка одинаковой массы. Один бросают в левый стакан, другой — в правый. Какая чашка весов перевесит после полного растворения обоих металлов?

**5.43.** Когда-то (в главе 1) наш знакомец Юх едва не пострадал от взрыва смеси атмосферного кислорода и водорода, который выделился в ходе реакции натрия с водой:



Подберите коэффициенты в первом уравнении и считайте, сколько (по объему) взорвалось водорода, если

взрыв произошел в тот момент, когда успело прореагировать 2,3 г натрия?

**5.44\*.** В замкнутом толстостенном сосуде взорвана смесь, состоящая из водорода объемом 24 мл и кислорода объемом 15 мл (н.у.). Какой газ и в каком объеме останется после взрыва, если вода превратилась в жидкость, а газ приведен к нормальным условиям?

**5.45.** С помощью метода электронного баланса подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций:

- 1)  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{PH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{HCl}$
- 3)  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$
- 4)  $\text{CuO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{P} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$
- 6)  $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 7)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

**5.46\*.** Сколько литров кислорода можно получить при нагревании 24,5 г бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ ?

**5.47\* (ФМШ).** Уравняйте следующие реакции:

- 1)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
- 3)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

**5.48\*.** Перекись водорода способна быть как окислителем, так и восстановителем. Найдите окислитель и восстановитель в следующих реакциях и уравняйте их:

- 1)  $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{KOH}$
- 2)  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

**5.49\* (НГУ).** Уравняйте следующие реакции:

- 1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$
- 3)  $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaBrO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Чем отличаются эти реакции и как они называются?

## *Глава 6*

# КИСЛОРОД

### **§ 6.1. Кислород, его распространенность в природе. Атмосфера.**

Кислород — 8-й элемент Периодической таблицы (заряд ядра 8), химический символ — O, относительная атомная масса (атомный вес) 16.

Валентность кислорода в соединениях равна двум, наиболее распространенная степень окисления  $-2$ .

Молекула кислорода O<sub>2</sub>, относительная молекулярная масса (молекулярный вес) 32. Молярная масса 32 г/моль.

Мы не случайно начинаем изучение химии важнейших элементов с кислорода. Кислород — действительно важнейший элемент. Его химия тесно связана практически со всеми элементами Периодической системы, поскольку с каждым из них кислород образует те или иные соединения. Исключение составляют только легкие инертные газы — гелий, неон, аргон.

Есть и еще одна важная причина. Кислород играет исключительную роль в существовании на Земле жизни и всей человеческой цивилизации. На поверхности планеты — в земной коре — связанный кислород является самым распространенным элементом. В составе минералов, в виде

соединений с другими элементами он составляет 47 % от массы земной коры!

В атмосфере Земли кислород находится в свободном (не связанном) состоянии: здесь его 21 % по объему или 23 % по массе.

Толщина земной атмосферы составляет несколько сотен километров. Разумеется, уже в 100 км от поверхности Земли атмосфера очень разрежена, тем не менее ее состав определяется с помощью спутников. Если взять глобус диаметром 35 см и представить вокруг него двухсантиметровый слой, то мы получим некоторое понятие о масштабах земной атмосферы. Ее объем составляет более чем  $4 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ . Огромное количество кислорода (86—89 % по массе с учетом растворенных в воде солей) содержит гидросфера Земли — моря и океаны.

Преобладание кислорода среди других элементов на поверхности нашей планеты не может оказаться случайным. Вероятно, это явление связано с возникновением и развитием жизни. В атмосфере молодой Земли кислорода практически не было. Основ-

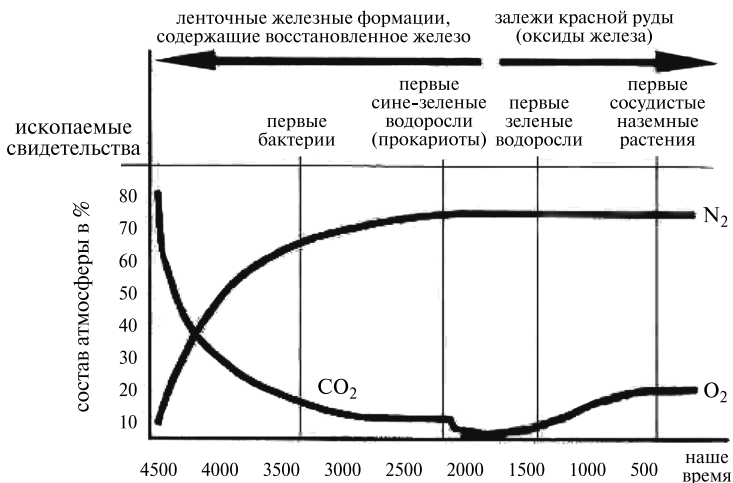


Рис. 6.1. Одна из гипотез возникновения современной атмосферы Земли. Обратите внимание на связь между изменением состава атмосферы и сменой биологических эпох. (По книге П. Эткинса «Молекулы».)

ная масса первичной атмосферы приходилась на диоксид углерода  $\text{CO}_2$ . Оставшуюся часть составляли газы, которые и сейчас выделяются из недр при вулканической деятельности. Главным образом это пары воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), хлористый водород ( $\text{HCl}$ ), монооксид углерода ( $\text{CO}$ ), азот ( $\text{N}_2$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и другие.

Основная масса кислорода в атмосфере планеты возникла только после появления на Земле первых фотосинтезирующих одноклеточных организмов — прокариот, известных под названием сине-зеленые водоросли. Процесс этот начался около 2 миллиардов лет тому назад (см. рис. 6.1). Под действием солнечного света (отсюда название — фотосинтез) прокариоты усваивали из углекислого газа углерод и кислород. Из воды они усваивали только водород, одновременно выделяя в атмосферу свободный кислород в качестве побочного продукта жизнедеятельности.

Прокариоты не нуждались в свободном кислороде — такой тип бескислородного «дыхания» называется *анаэробным*. Возможно, кислород нужен был прокариотам и как средство борьбы с анаэробными бактериями-конкурентами. Кислород накапливался в атмосфере и реагировал с элементами и их соединениями, находящимися на поверхности и в атмосфере молодой Земли.

Таким образом, весьма ценный для нас с вами кислород, которым мы дышим и без которого не в состоянии прожить и нескольких минут, когда-то был загрязняющим веществом в атмосфере. Это грандиозное «загрязнение» атмосферы кислородом оставило свой след в геологическом строении Земли. Когда выделяемый прокариотами кислород окислил находящееся на поверхности планеты железо, Земля во многих местах покрылась красноватой ржавчиной — оксидами железа. Именно из оксидов железа состоят железные руды. Их мощные залежи и сегодня напоминают об этой эпохе.

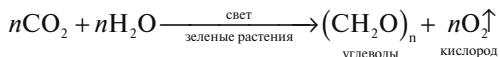
Постепенно кислорода стало в атмосфере так много, что анаэробные бактерии уступили место другим существам — с аэробным (кислородным) типом дыхания. Аэробные организмы используют для дыхания не  $\text{CO}_2$ , а молекулярный кислород. Вплоть до нашего времени длится геологическая эпоха, когда огромные количества кислорода постоянно расходуются на дыхание живых существ и горение.

Интересно, что только теперь, спустя 2 миллиарда лет, совершенно точно выяснился «геологический смысл жизни» каждой отдельно взятой сине-зеленой водоросли, жившей в то время. Это живое существо должно было родиться здоровым, прожить как можно более долгую жизнь (чтобы выделить в атмосферу как можно больше кислорода), оставить после себя здоровое, полноценное потомство. Оно не должно было «обижать» других прокариот, чтобы

и те могли выполнить такую же миссию, отведенную им природой. Иными словами, смысл жизни заключается в том, чтобы жить.

Вероятно, это правило действует и поныне для всех живых существ. Не пройдет и одного-двух миллиардов лет, как выяснится «геологический смысл жизни» человечества. В чем он, этот смысл? Попробуйте подумать на эту тему (см. задачу 6.22 в конце этой главы).

Но вернемся к атмосфере Земли. Каким же образом в нашу эпоху восполняются потери кислорода в природе? Это происходит благодаря растениям, которые сохранили способность под действием солнечных лучей (фотосинтетически) превращать углекислый газ и воду в кислород и углеводы (строительный материал клеток растений). Например, процесс образования в растениях углевода крахмала можно записать таким уравнением (здесь  $n$  — некое целое число, достаточно большое):



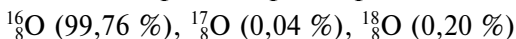
Вспомните предыдущую главу, где мы рассчитали потери кислорода при работе сравнительно маломощного автомобильного двигателя, и вы поймете, почему лесные массивы зачастую называют легкими планетами. Очень важную роль играют и водоросли океана. Все растения Земли в течение года создают около 300 млрд т кислорода. Таким образом, все блага и само существование человеческой цивилизации целиком зависят от зеленых растений.

Кислород — газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. Если на весах уравновесить пустой стакан, а затем через трубку наполнить его кислородом, то равновесие нарушится.

Кислород слабо растворим в воде — в 1 л воды при 20 °С растворяется 31 мл кислорода (0,004 % по массе). Тем не менее этого количества хватает для дыхания рыб, живущих в водоемах.

Жидкий кислород — подвижная, слегка голубоватая жидкость, кипящая при –183 °С. Твердый кислород — синие кристаллы, плавящиеся при еще более низкой температуре –218,7 °С.

Природный кислород содержит три изотопа:



Самый «легкий» изотоп (кислород-16) имеет относительную атомную массу 15,9949, два других изотопа имеют

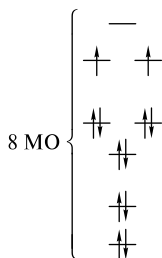
массу 16,999 и 17,999. Но «тяжелых» изотопов в природном кислороде крайне мало, поэтому его атомная масса составляет «среднее» значение 15,9994. В свободном виде кислород обычно существует в виде двухатомных молекул  $O_2$ .

Структуру молекулы кислорода в первом приближении можно представить следующим образом:



Вместе с неподеленными парами электронов каждое ядро молекулы  $O_2$  «обслуживается» восемью электронами, что и требуется для достижения минимума энергии всей системы.

В реальности молекула кислорода имеет более сложное строение. Экспериментально доказано, что в ней имеются неспаренные электроны. Это установлено изучением магнитных свойств кислорода (кислород притягивается магнитом!). Дело в том, что наличие парамагнетизма у молекулы свидетельствует о присутствии в ней неспаренных электронов. Удалось найти и теоретическое объяснение таких необычных свойств молекулы кислорода с помощью современной теории молекулярных орбиталей. В соответствии с этой теорией, при образовании химической связи атомные орбитали (АО) отдельных атомов никуда не «исчезают» — они становятся молекулярными орбиталями (МО). В каждом атоме кислорода на внешнем уровне четыре орбитали: одна  $s$ - и три  $p$ -, на которых располагаются шесть электронов ( $\dots 2s^2 2p^4$ ). При образовании молекулы  $O_2$  образуется восемь МО, на которых должны расположиться двенадцать электронов. Как видно из приведенной ниже диаграммы (МО показаны в виде горизонтальных черточек и расположены снизу вверх по возрастанию энергии), молекулярных орбиталей не хватает для того, чтобы расположить на них все электроны парами. Поэтому два электрона вынуждены оставаться неспаренными (по правилу Гунда):



Трудно сказать, как при этом правильно изображать структурную формулу молекулы кислорода. Можно рассмотреть два варианта:



Судя по длине связи в молекуле  $\text{O}_2$  (1,207 ангстрема), вариант с кратными связями ближе к истине. Например, известно, что длина простой связи  $\text{O}-\text{O}$  в молекуле перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  намного больше: 1,48 ангстрема.

Однако валентность (II) для кислорода в подавляющем большинстве его соединений не вызывает никаких сомнений.

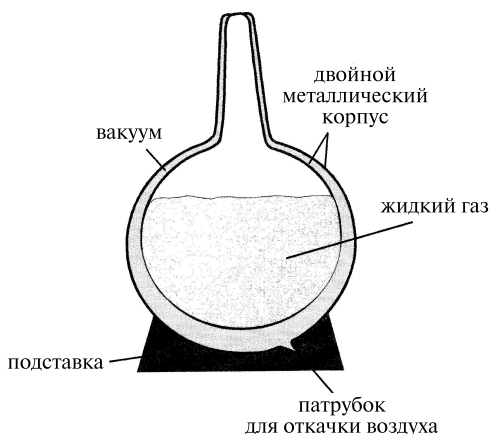
## § 6.2. Получение кислорода

Большое количество кислорода используется в промышленности, в медицине, в других областях человеческой деятельности. Промышленные количества кислорода получают из жидкого воздуха. Сначала воздух сжимают мощными компрессорами — при этом он, как любой сжимаемый газ, сильно нагревается. Если вам приходилось энергично накачивать велосипедную камеру, то вы должны помнить, что корпус насоса и шланг нагреваются довольно заметно.

Сжатый воздух в больших баллонах-емкостях охлаждается. Затем его подвергают быстрому расширению через узкие каналы, снабженные турбинками для дополнительного отбора энергии у молекул газа. Эти устройства называются турбодетандерами. При расширении любого газа всегда происходит его охлаждение. Если газ был сжат очень сильно, то его расширение может привести к такому сильному охлаждению, что часть воздуха сжижается. Жидкий воздух собирают в специальные сосуды, называемые сосудами Дьюара (рис. 6.2).

Как вы уже знаете, жидкий кислород кипит при более «высокой» температуре ( $-183^\circ\text{C}$ ), чем жидкий азот ( $-196^\circ\text{C}$ ). Поэтому при «нагревании» жидкого воздуха, когда температура этой очень холодной жидкости медленно повышается от  $-200^\circ\text{C}$  до  $-180^\circ\text{C}$ , прежде всего при  $-196^\circ\text{C}$  пере-





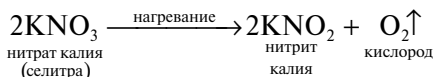
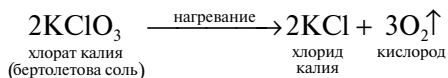
*Рис. 6.2.* Сосуд Дьюара для хранения и транспортировки сжиженных газов и его устройство. Из пространства между внутренней и внешней стенками сосуда откачан воздух. Вакуум практически не проводит тепло, поэтому жидкий газ, даже имея очень низкую температуру, может сохраняться в таком сосуде длительное время

гоняется азот (который опять сжижают) и только следом перегоняется кислород. Если такую перегонку жидких азота и кислорода произвести неоднократно, то можно получить весьма чистый кислород. Обычно его хранят в сжатом виде в стальных баллонах, окрашенных в голубой цвет. Характерная голубая окраска баллонов нужна для того, чтобы нельзя было спутать кислород с каким-нибудь другим сжатым газом.

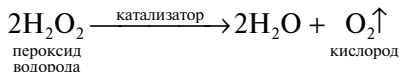
Аппаратура для промышленного получения кислорода, как мы видим, очень сложна и энергоемка. В лаборатории кислород удобнее получать из его соединений с другими элементами.

Чаще всего кислород получают нагреванием таких веществ (в состав которых кислород входит в связанном виде), как перманганат калия (марганцовка), хлорат калия (бертолетова соль), нитрат калия (селитра):





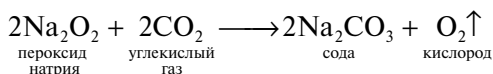
Удобно получать кислород в лаборатории из пероксида водорода:



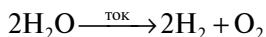
Пероксид водорода обычно используется в виде 3%-го водного раствора. Многие из вас знакомы с ним, потому что такой раствор применяется как дезинфицирующее средство при обработке царапин и мелких ран. Он малоустойчив и уже при стоянии медленно разлагается на кислород и воду. Попав на царапину или ранку, пероксид начинает выделять кислород гораздо интенсивнее (сильно пузырится, шипит). Дело здесь в том, что кровь содержит особые вещества (катализаторы), которые ускоряют реакцию разложения пероксида водорода. *Катализаторы* — это вещества, способные ускорять химические превращения, сами оставаясь при этом неизменными (более подробно о них рассказывается в главе 9).

Катализаторами разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут служить многие вещества, в том числе и неорганические: диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ), древесный уголь (углерод), железный порошок. Существуют и «антикатализаторы» — то есть вещества, замедляющие химическое превращение. Такие замедлители химических реакций называются *ингибиторами*. Например, добавка небольшого количества фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  препятствует разложению пероксида водорода.

Интересен способ получения кислорода из пероксидов металлов, который раньше применяли на подводных лодках, потому что одновременно с выделением кислорода происходит поглощение углекислого газа:



На современных атомных подводных лодках, где имеется мощный и почти неисчерпаемый источник электрической энергии, есть возможность получать кислород разложением воды под действием электрического тока (электролизом воды):



История открытия кислорода интересно переплетается с историей появления подводных лодок. Есть сведения, что кислород был открыт еще в XVII веке голландским ученым К. Дреббелем. Он использовал этот газ для дыхания в подводной лодке собственной конструкции. Но это открытие относилось к военной технике и держалось в секрете, поэтому не оказало никакого влияния на дальнейшие исследования.

До официального открытия кислорода химики, вероятно, уже получали этот газ разными способами, но не знали, что держат в руках новый элемент.

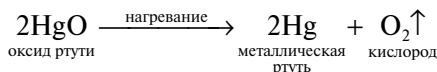
Первооткрывателями кислорода считаются шведский химик Карл Шееле и английский естествоиспытатель Джозеф Пристли. Шееле получил кислород несколько раньше, но опубликовал свои исследования позднее, чем Пристли.

Карл Шееле по профессии был аптекарем, а по призванию — химиком-экспериментатором. В течение многих лет он изучал разложение нагреванием множества веществ (среди которых была и селитра  $\text{KNO}_3$ ) и получил газ, который поддерживал дыхание и горение. Свои исследования он опубликовал в 1777 году в книге «Химический трактат о воздухе и огне».

Джозеф Пристли был священником, а в естественных науках его интересовала прежде всего «пневмохимия», то есть изучение свойств различных газов. Он был первым, кто специально растворял газ в воде и обнаружил, что вода стала удивительно вкусной. Так была изобретена газированная вода.

Затем Пристли, как и Шееле, стал изучать газы, выделяемые различными веществами при нагревании. Получаемый газ он выводил через трубку в сосуд, заполненный не водой, а ртутью. Пристли уже убедился в том, что вода слишком хорошо растворяет газы.

Среди веществ, разложение которых изучил Пристли, оказалось одно, известное еще алхимикам под названием «меркуриус калцинатус пер се», или жженая ртуть. Это вещество на современном химическом языке называется оксидом ртути, а уравнение его разложения при нагревании выглядит следующим образом:



Вы можете теперь представить, как трудно было изучать химию во времена, когда химические формулы еще не были изобретены. То, что мы только что записали коротким химическим уравнением, Пристли описал в 1774 году следующим образом: «Я поместил под перевернутой банкой, погруженной в ртуть, немного порошка «меркуриус кальцинатус пер се». Затем я взял небольшое зажигательное стекло и направил лучи солнца прямо внутрь банки на порошок. Из порошка стал выделяться воздух, который вытеснил ртуть из банки. Я принялся изучать этот воздух. И меня удивило, даже взволновало до глубины моей души, что в этом воздухе свеча горит лучше и светлее, чем в обычной атмосфере».

Разумеется, такое описание реакции выглядит весьма поэтично по сравнению с обычным химическим уравнением. Зато уравнение точнее и короче отражает суть произошедшей химической реакции, его легче понять и запомнить.

## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды → 6. Получение кислорода.

## Задачи

**6.1.** Человеку для дыхания требуется примерно 1 моль кислорода в час. Рассчитайте, сколько нужно взять с собой пероксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  для суточного путешествия в одноместной подводной лодке.

**6.2.** Сколько кислорода (в молях) содержится в заправленном кислородном баллоне, если его емкость составляет 40 л, давление в нем 150 атм и температура газа 20 °С? Какое количество воздуха ( $\text{м}^3$ ) оказалось переработанным в кислород (содержание  $\text{O}_2$  в воздухе примите за 21 объемный процент)?

**6.3.** Сколько граммов селитры  $\text{KNO}_3$  требуется разложить нагреванием для того, чтобы заполнить кислородом сосуд емкостью 5 л (при н. у.)?

**6.4.** В лаборатории имеется по 10 г следующих реактивов:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ . Сколько кислорода (в литрах при н. у.) можно получить из каждого?

**6.5\*.** Тлеющая лучинка самопроизвольно вспыхивает в воздухе, если количество кислорода в нем не менее 28 объемных процентов. Какое минимальное количество оксида ртути  $\text{HgO}$  требуется разложить в закрытой литровой банке с воздухом, чтобы тлеющая лучинка, внесенная в эту банку, вспыхнула?

### **§ 6.3. Положение кислорода в Периодической таблице и его химические свойства**

Всем известно, что кислород поддерживает горение. Горение различных веществ на воздухе — это окислительно-восстановительный процесс, в котором окислителем является кислород. Окислители — это вещества, «отбирающие» электроны у веществ-восстановителей. Хорошие окислительные свойства кислорода можно легко объяснить строением его внешней электронной оболочки.

Атомный номер кислорода в Периодической таблице — 8. Следовательно, ядро атома кислорода содержит восемь протонов, а электронная оболочка — восемь электронов. Эти электроны расположены по уровням следующим образом:

$1s^2 2s^2 2p^4$  (жирным шрифтом выделена валентная оболочка).

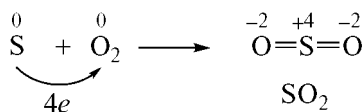
Валентная оболочка кислорода расположена близко к ядру, поэтому ядро сильно притягивает к себе электроны.

Валентная оболочка включает шесть электронов. Следовательно, до октета недостает двух электронов, которые кислород стремится принять с электронных оболочек других элементов, вступая с ними в реакции в качестве окислителя.

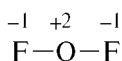
Хорошие окислительные свойства кислорода и его высокая электроотрицательность в соединениях с другими элементами имеют общее объяснение. Кислород имеет вторую

(после фтора) электроотрицательность в шкале Полинга (3,44 по сравнению с 4 у фтора). Поэтому в подавляющем большинстве своих соединений с другими элементами кислород имеет *отрицательную* степень окисления.

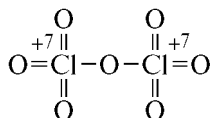
Например, сера расположена в той же VI группе, что и кислород, на одну клеточку ниже. Сера обладает аналогичной внешней электронной оболочкой  $\dots 3s^2 3p^4$ , но эта валентная оболочка расположена дальше от ядра, поэтому в реакции с кислородом сера *отдает* электроны (служит восстановителем):



Более сильным окислителем, чем кислород, является только его сосед по периоду — фтор. Это легко объяснить тем, что фтору до завершения октета нужен всего один электрон (расстояние от валентной оболочки до ядра у фтора и кислорода — наименьшие в группах, их валентные оболочки имеют одинаковое главное квантовое число). Поэтому соединения кислорода с фтором — единственные, где кислород имеет положительную степень окисления. В качестве примера приведем соединение  $\text{F}_2\text{O}$ :

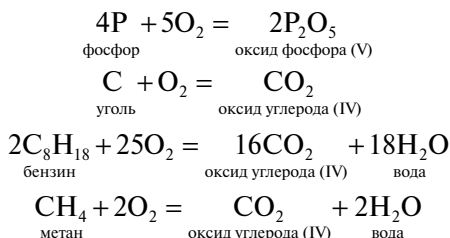


Но уже в реакциях с хлором кислород способен быть окислителем. Например, существует соединение  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , называемое семиокисью хлора. В этом веществе все 7 (!) электронов хлора смещены к атомам кислорода:



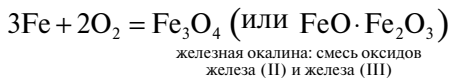
Итак, кислород — второй по силе окислитель среди всех элементов Периодической системы. С этим связано большинство его важнейших химических свойств.

Многие реакции окисления протекают бурно, с выделением большого количества тепла и света. В быту мы называем такие реакции горением. В кислороде сгорают сера, фосфор, уголь, бензин, метан:

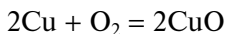


***Быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света, называется горением.***

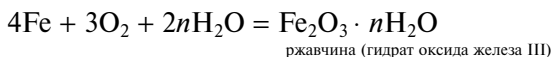
Даже железо способно гореть в атмосфере чистого кислорода. Если сильно нагреть кончик железной проволоки и опустить ее в сосуд с кислородом, то железо загорится, разбрасывая в виде ярких искр частички раскаленной железной окалины (смотрите опыты в конце параграфа):



Окисление может происходить и медленно, без горения. Например, медь при нагревании в кислороде (и на воздухе) не горит, а «спокойно» превращается в черный порошок оксида меди:



Известно, что железо на воздухе ржавеет, особенно в воде, при высокой влажности. Эта реакция родственна горению железа в кислороде, хотя протекает гораздо медленнее:



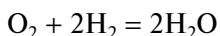
Ржавление металлов называется коррозией. Коррозия причиняет колоссальный вред человеческой цивилизации.

Каждый десятый металлургический завод работает только на восполнение потерь от коррозии, потому что ежегодно она уничтожает миллионы тонн металла.

Защитой от коррозии служат различные покрытия. Например, масляные краски и полимерные лаки спасают металлические изделия от коррозии потому, что не дают атмосферному кислороду соприкоснуться с поверхностью металла.

Медленное окисление (без горения) происходит не только при ржавлении металла. Органические вещества тоже способны медленно окисляться кислородом воздуха. Например, пропитанные машинным маслом тряпки после обтирки станков и машин на предприятиях запрещено накапливать в кучах. Внутри такой кучи процесс медленного окисления с выделением тепла настолько повышает температуру, что может произойти самовозгорание. Другими словами, медленное окисление способно при определенных условиях перейти в горение.

Еще одним проявлением сильных окислительных свойств кислорода является его способность взрываться в смеси с некоторыми восстановителями. Так, смесь кислорода с водородом называют гремучим газом. Гремучий газ взрывается от малейшей искры. При этом происходит образование воды:



Близкими свойствами обладают смеси природного газа или угольной пыли с атмосферным воздухом, содержащим всего чуть более 20 % кислорода. Вот почему необходимо постоянно следить за исправностью газовых плит и газовых трубопроводов, находящихся в закрытых помещениях. Шахты постоянно проветриваются мощными насосами не только для того, чтобы в них легче дышалось, но и для того, чтобы разбавить до безопасных пределов рудничный газ (метан), выделяющийся из угольных пластов.

Вентили и трубопроводы, через которые подается чистый кислород, не должны содержать даже следов смазки. Органическое вещество (например, машинное масло), раздробленное на мелкие капли в токе кислорода, становится взрывчаткой огромной разрушительной силы.

Обыкновенные древесные опилки, пропитанные жидким кислородом, становятся взрывчатым веществом. Поэтому смеси по-



ристых горючих материалов с жидким кислородом применяют в качестве взрывчатки при прокладке тоннелей, при строительстве плотин для гидроэлектростанций, при добыче руды или камня в карьерах.

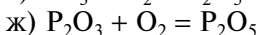
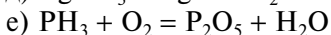
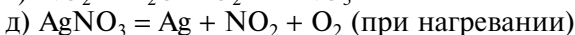
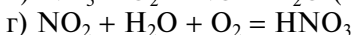
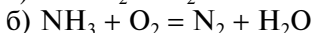
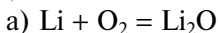
### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды → Опыты 1–5: горение в кислороде железа, магния, серы, угля, фосфора.

### Задачи

**6.6.** Уравняйте следующие реакции с участием кислорода:



**6.7.** Исходя из электронного строения атомов элементов и закономерностей Периодической таблицы, напишите молекулярные формулы соединений кислорода со следующими элементами: кремнием (Si), селеном (Se) (два), стронцием (Sr), бором (B), скандием Sc.

**6.8.** После сгорания металлического кальция на воздухе образовался белый порошок массой 5,6 г. Какова была масса металлического кальция, взятого для опыта?

## § 6.4. Оксиды

Соединения элементов с кислородом называются оксидами. Не любое кислородсодержащее соединение может называться оксидом. Например,  $\text{KMnO}_4$  (уже известная

нам марганцовка) не является оксидом, потому что содержит помимо кислорода еще два элемента (калий и марганец). Зато негашеная известь  $\text{CaO}$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$ , углекислый газ  $\text{CO}_2$  являются оксидами.

***Оксидом называется сложное вещество, состоящее из атомов двух элементов, один из которых — кислород.***

Поскольку кислород соединяется почти со всеми элементами, существуют оксиды как металлов, так и неметаллов. Оксиды металлов, подобно  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , — твердые вещества. Оксиды неметаллов могут быть как твердые ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), так и жидкие ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и газообразные (как  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ).

Элементы с переменной валентностью могут образовывать несколько оксидов. Чтобы их отличать, в названии оксида указывают валентность связанного с кислородом элемента. Нам уже встречались такие названия в предыдущем параграфе. Приведем еще примеры:

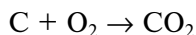
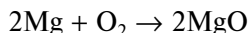
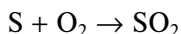
$\text{SO}_2$  — оксид серы (IV)

$\text{SO}_3$  — оксид серы (VI)

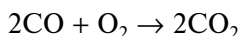
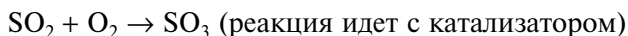
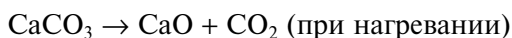
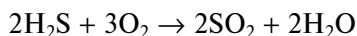
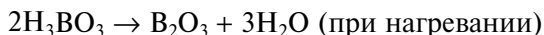
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  — оксид хрома (III)

$\text{CrO}_3$  — оксид хрома (VI)

Оксиды получают, например, с помощью реакций элементов с кислородом:

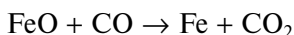
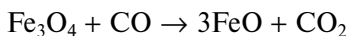


Иногда оксиды удобнее получать из других соединений элементов или даже из других оксидов:



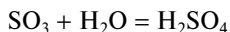
Многие элементы находятся в природе в виде своих соединений с кислородом, то есть оксидов. Руды различных металлов часто являются именно оксидами этих металлов. Например, железные руды: магнитный железняк  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (смесь оксидов  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), красный железняк  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , бурый железняк  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; алюминиевая руда боксит —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и так далее.

Поэтому важнейшим применением оксидов металлов является их восстановление. Например, в доменной печи происходит восстановление оксидов железа с образованием металлического железа:



Химические свойства оксидов далеко не исчерпываются приведенными примерами. Более подробно с их свойствами мы познакомимся в § 8.2 — при изучении основных классов соединений.

Некоторые оксиды не растворяются в воде, но многие вступают с водой в реакции соединения:



В результате часто получаются очень нужные и полезные соединения. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная кислота,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — гашеная известь и т. д.

Если оксиды нерастворимы в воде, то люди умело используют и это их свойство. Например, оксид цинка  $\text{ZnO}$  — вещество белого цвета, поэтому используется для приготовления белой масляной краски (цинковые белила). Поскольку  $\text{ZnO}$  практически нерастворим в воде, то цинковыми белилами можно красить любые поверхности, в том числе и те, которые подвергаются воздействию атмосферных осадков. Нерастворимость и неядовитость позволяют использовать этот оксид при изготовлении косметических кремов, пудры. Фармацевты делают из него вяжущий и подсушивающий порошок для наружного применения.

Такими же ценными свойствами обладает оксид титана (IV) —  $\text{TiO}_2$ . Он тоже имеет красивый белый цвет и применяется для изготовления титановых белил.  $\text{TiO}_2$  не растворяется не только в воде, но и в кислотах, поэтому покрытия из этого оксида осо-

бенно устойчивы. Этот оксид добавляют в пластмассу для придания ей белого цвета. Он входит в состав эмалей для металлической и керамической посуды.

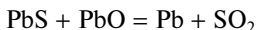
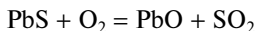
Оксид хрома (III) —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — очень прочные кристаллы темно-зеленого цвета, нерастворимые в воде.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  используют как пигмент (краску) при изготовлении декоративного зеленого стекла и керамики. Известная многим паста ГОИ (сокращение от наименования «Государственный оптический институт») состоит в основном из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и применяется для шлифовки и полировки оптики, металлических изделий, в ювелирном деле.

Благодаря нерастворимости и прочности оксида хрома (III) его используют и в полиграфических красках (например, для окраски денежных купюр). Вообще, оксиды многих металлов применяются в качестве пигментов для самых разнообразных красок, хотя это — далеко не единственное их применение.

## Задачи

**6.9.** Среди перечисленных веществ найдите оксиды:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$ .

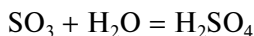
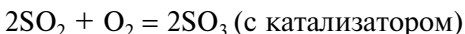
**6.10\*.** Свинец получают из руды  $\text{PbS}$  следующим способом:



Уравняйте эти окислительно-восстановительные реакции. Сколько процентов руды  $\text{PbS}$  следует превращать в оксид свинца, чтобы в итоге получать только металлический свинец и  $\text{SO}_2$ ?

**6.11.** Оксид шестивалентного элемента содержит 48 % кислорода по массе. Рассчитайте атомный вес элемента. Какой это может быть элемент?

**6.12.** Серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно получить из серы следующим способом:



Какой объем кислорода (при н. у.) потребуется для получения 980 г серной кислоты по этому способу? Сколько для этого потребуется граммов серы?

## § 6.5. Применение кислорода

Кислород необходим практически всем живым существам. Дыхание — это окислительно-восстановительный процесс, где кислород является окислителем. С помощью дыхания живые существа вырабатывают энергию, необходимую для поддержания жизни. К счастью, атмосфера Земли пока не испытывает заметного недостатка кислорода, но такая опасность может возникнуть в будущем.

Вне земной атмосферы человек вынужден брать с собой запас кислорода. Мы уже говорили о его применении на подводных лодках. Точно так же полученный искусственно кислород используют для дыхания в любой чуждой среде, где приходится работать людям: в авиации при полетах на больших высотах, в пилотируемых космических аппаратах, при восхождении на высокие горные вершины, в экипировке пожарных, которым часто приходится действовать в задымленной и ядовитой атмосфере, и т. д.

Во всех этих устройствах есть источники кислорода для автономного дыхания. В медицине кислород используют для поддержания жизни больных с затрудненным дыханием и для лечения некоторых заболеваний. Однако чистым кислородом при нормальном давлении долго дышать нельзя — это опасно для здоровья.

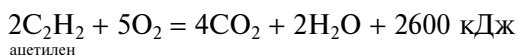
Но главными потребителями кислорода, конечно, являются энергетика, металлургия и химическая промышленность.

Электрические и тепловые станции, работающие на угле, нефти или природном газе, используют атмосферный кислород для сжигания топлива. Если даже небольшой автомобиль является настоящим пожирателем кислорода (как мы выяснили в предыдущей главе), то гигантские тепловые и электрические станции расходуют кислорода неизмеримо больше. До сих пор они вырабатывают около 80 % всего электричества в нашей стране, и только остальные 20 % электроэнергии дают гидростанции и атомные станции, не расходующие атмосферного кислорода.

Для металлургической и химической промышленности нужен уже не атмосферный, а чистый кислород. Ежегодно во всем мире получают свыше 80 млн т кислорода. Для его

производства требуется огромное количество электроэнергии, получение которой, как мы уже знаем, тоже связано с расходом кислорода. Чистый кислород расходуется главным образом на получение стали из чугуна и металлолома.

В машиностроении, в строительстве кислород используется для сварки и резки металлов. Горючий газ ацетилен, сгорая в токе кислорода, позволяет получить температуру выше 3000 °С! Это приблизительно вдвое больше температуры плавления железа.



Ацетиленовая горелка состоит из двух трубок, которые подают в зону горения кислород и ацетилен. Пламенем ацетиленовой горелки можно расплавить металлические детали в месте их соединения, то есть сварить их между собой.

Немного по-другому осуществляют резку металла. Если сначала сильно разогреть металл ацетиленовой горелкой, а затем уменьшить поток ацетилена и увеличить поток кислорода, то получается «кислородный резак». Железо, как мы знаем, горит в кислороде. Поэтому дальнейшее горение поддерживается уже без участия ацетилена, а струя кислорода прожигает металл, превращая его в оксиды железа. Сноп искр, вырывающихся из прожигаемого кислородом металла, — это раскаленные частицы железной окалины.

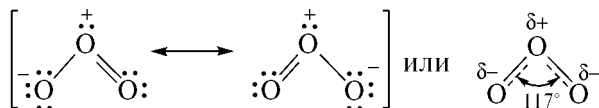
### **Интернет:**

На сайте [www.youtube.com](http://www.youtube.com) наберите «кислородная резка металла» и посмотрите несколько видеороликов на эту тему.

## **§ 6.6. Озон**

Как мы уже знаем, озон входит в состав атмосферного воздуха в виде незначительной примеси (см. главу 1). В чистом виде озон  $\text{O}_3$  — голубой газ с резким запахом (грече-

ское *озос* — пахучий). Строение молекулы озона можно изобразить разными способами. Например, комбинацией двух крайних (или резонансных) структур. Каждая из таких структур не существует в реальности (это как бы «чертеж» молекулы), а настоящая молекула представляет собой нечто среднее между двумя резонансными структурами.



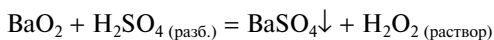
Хотя молекулярный кислород и озон составлены из атомов одного и того же элемента кислорода — это разные вещества. С таким же явлением на примере углерода мы уже сталкивались. Вспомните описания алмаза и графита в главе 3. Графит и алмаз — разные вещества, хотя и тот и другой состоят только из углерода. Теперь мы наблюдаем такое же явление у кислорода.

***Если какой-либо элемент образует два или несколько простых веществ, то такие вещества называются аллотропными модификациями. Само это явление называется аллотропией.***

Итак, озон и молекулярный кислород — две разные аллотропные модификации элемента кислорода.

В лаборатории озон получают при «тихом» (без искр) электрическом разряде в стеклянной трубке, через которую пропускается ток кислорода. Такой прибор называется озонатором. Есть и другие лабораторные способы получения озона.

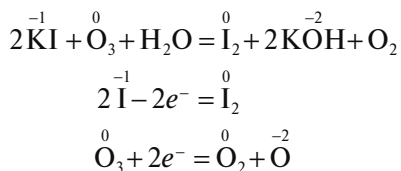
Кому-то из читателей (особенно участникам химических олимпиад) наверняка знаком классический способ получения пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  из пероксида бария  $\text{BaO}_2$  при действии *разбавленной* серной кислоты.



*Пероксиды* — это вещества, содержащие связь  $\text{O—O}$ . Интересно, что если взять не разбавленную, а *концентрированную* серную кислоту, то реакция идет по другому пути и образуется озон:

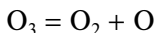


Озон обладает более сильными окислительными свойствами, чем кислород. Например, озон способен изменить степень окисления иода от  $-1$  до  $0$ , то есть окислить анион иода до свободного иода. Свободный иод, в свою очередь, легко обнаружить добавлением крахмала (получается темно-синий иодкрахмальный комплекс). Этот способ можно использовать для обнаружения озона: посмотрите опыт из «Единой коллекции образовательных ресурсов», ссылка на который дана в конце параграфа.



Озон — очень активное вещество. Резина быстро разрушается в атмосфере озона, а спирт при соприкосновении с ним воспламеняется. В чем же причина такой высокой окислительной способности озона?

Молекула озона относительно устойчива, однако под влиянием катализаторов (ими может служить целый ряд веществ) она легко разлагается с выделением атомарного кислорода — более сильного окислителя, чем молекулярный кислород:



Из-за своей высокой окислительной способности озон довольно токсичен для живых организмов. Если его содержание в помещении повышается до  $10^{-4}$  % по объему (а это совсем мало по сравнению с 21 % кислорода в воздухе), то человек испытывает головную боль и другие признаки химического отравления. В России и СНГ предельно допустимая разовая концентрация озона составляет  $0,08 \cdot 10^{-4}$  %, в Европейском Союзе —  $0,09 \cdot 10^{-4}$  %, в США —  $0,24 \cdot 10^{-4}$  % по объему.

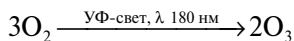
С другой стороны, способность озона разлагаться с образованием атомарного кислорода делает его почти идеальным средством для обеззараживания питьевой воды. Озон убивает болезнетворные бактерии окислением, частично превращаясь при этом в молекулярный кислород.



Поэтому озонированная вода лучше и вкуснее хлорированной, которую до сих пор приходится пить жителям многих городов.

Почему бы не предположить, что молекула озона имеет циклическое строение — в форме равностороннего треугольника? В такой молекуле валентность всех атомов кислорода была бы равна двум, как и во всех остальных его соединениях. Однако экспериментальные факты не подтверждают эту гипотезу. Во-первых, структурные исследования показали, что молекула представляет собой не равносторонний, а равнобедренный треугольник, один из углов которого намного больше  $60^\circ$ . Во-вторых, длина связи кислород—кислород (1,28 Å) скорее соответствует кратной, а не простой связи (напомним, что длина простой связи O—O в  $\text{H}_2\text{O}_2$  заметно больше — 1,48 Å). В-третьих, молекула озона полярна. Все эти факты объясняют приведенные в начале параграфа формулы. Так, разделение зарядов «+» и «-» в резонансных структурах позволяет объяснить полярность молекулы озона (из-за этого озон намного лучше, чем  $\text{O}_2$ , растворяется в воде). Кроме того, такое разделение зарядов эквивалентно еще одной химической связи, и можно говорить, что у центрального атома кислорода валентность (IV). Аналогичная ситуация реализуется при образовании молекулы  $\text{SO}_2$ , однако у атома серы валентность (IV) появляется благодаря переходу электрона с подуровня  $3p$  на  $3d$  (вспомните § 3.5, где приведены нужные орбитальные диаграммы). Но у кислорода на втором уровне нет  $d$ -орбиталей! Как же в этом случае реализуется его четырехвалентное состояние? Вероятно, благодаря переходу электрона с уровня  $2p$  на  $3s$  в атоме кислорода. Эти уровни уже значительно отличаются по энергии, поэтому такой переход должен требовать больших энергетических затрат. Эксперимент говорит о том, что образование озона действительно требует поглощения большого количества энергии.

Основная масса природного озона образуется в верхних слоях атмосферы из молекул  $\text{O}_2$  в результате поглощения «жесткого» (т.е. несущего много энергии) ультрафиолетового излучения Солнца:



Земная атмосфера имеет слоистое строение. Основные ее слои — тропосфера и стратосфера. Тропосфера простирается от уровня моря до высоты 8—17 км (в зависимости

от широты) — здесь сосредоточено примерно  $\frac{4}{5}$  массы всей атмосферы. Стратосфера — это безоблачная, сухая, холодная область над тропосферой до высоты примерно 40—50 км. Более 90 % озона на нашей планете — это стратосферный озон.

Для характеристики содержания озона используют сокращенный термин ОСО (общее содержание озона). Количеством ОСО выражают толщиной слоя озона, который получился бы, если бы весь содержащийся в атмосфере озон привести к нормальному давлению при температуре 0 °С. В среднем по земному шару она равна 3 мм, но может изменяться от 1 мм (в Антарктиде в период весенней озоновой аномалии) до 6 мм (в конце зимы — начале весны над Дальним Востоком). ОСО измеряют в так называемых единицах Добсона (е. Д.). Приведенная толщина слоя озона 3 мм соответствует 300 е. Д.

Несмотря на то что в стратосфере озона относительно мало, он играет чрезвычайно важную роль в защите живых организмов от губительного ультрафиолетового излучения Солнца. Образование озона — *эндотермическая* реакция. Она происходит при поглощении энергии опасных, разрушительных для всего живого квантов УФ-света с длиной волны менее 180 нм (вспомните рис. 2.12 из главы 2, показывающий диапазоны солнечного спектра). УФ-свет с большей длиной волны (около 320 нм), наоборот, способствует разложению озона. Поверхности Земли достигают только те ультрафиолетовые лучи, которые не опасны для живых организмов. Когда мы загораем на солнце, на нашу кожу падают «мягкие» ультрафиолетовые лучи, не способные принести вреда здоровью (если загорать в меру).

Таким образом, озон служит «фильтром» опасного УФ-излучения. Заметную роль играет озон и в тепловом балансе Земли. Вы уже знаете, что образование озона — эндотермическая реакция, его разложение — реакция экзотермическая, происходящая с выделением тепла. По разным оценкам, от 5 до 8 % разогрева земной атмосферы за счет парниковых газов приходится на превращения озона. Катализаторами разложения озона в стратосфере могут служить атомарный хлор и другие, самые разно-

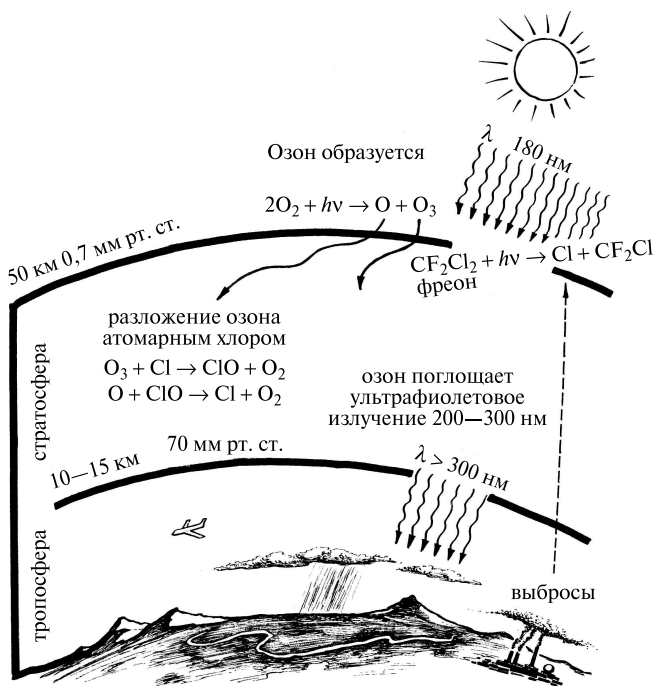


Рис. 6.3. Превращения озона в атмосфере Земли

образные вещества. Много таких веществ среди промышленных выбросов в атмосферу.

Трудно сегодня найти человека, который бы не слышал об озоновых дырах. Это явление, называемое учеными *озоновой аномалией*, заключается в опасном снижении концентрации озона в стратосфере над тем или иным районом планеты. Наиболее широко известна озоновая дыра над Антарктидой. Когда после долгой полярной ночи в высоких широтах Южного полушария наступает весна (это период с августа по декабрь), над обширным районом Антарктиды площадью более 10 млн км<sup>2</sup> из года в год наблюдается снижение ОСО до 220, а иногда даже до 80 е. Д. (единиц Добсона, см. выше). При этом на высоте 15—20 км наблюдается локальный минимум содержания озона, что говорит о наличии здесь мощного источника его разрушения. Одновременно с появлением озоновой аномалии в нижней стратосфере

фиксируются очень низкие температуры (ниже  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и появление полярных стратосферных облаков. По мнению ряда ученых, на поверхности этих облаков происходят фотохимические реакции, разрушающие озон, а катализаторами разрушения выступают хлор- и фторсодержащие вещества, попадающие сюда с других континентов.

В Северном полушарии в осенне-зимний период тоже иногда образуются «небольшие» озоновые дыры с ОСО меньше 220 е. Д. и площадью до 2 млн км<sup>2</sup>. Они обычно зарождаются над Северной Атлантикой и «живут» не больше недели. Всемирная метеорологическая организация (World Meteorological Organization) с помощью спутников постоянно следит за состоянием озонового слоя нашей планеты. На сайте Центра озонного картирования (Ozone Mapping Centre) ежедневно обновляется информация о состоянии озонового слоя. Рядом с картой распределения озона приводится цветная шкала в единицах Добсона (е. Д.), с которыми вы уже знакомы.

Ряд исследователей считает, что возникновение озоновых дыр связано не столько с загрязнением атмосферы хлор- и фторуглеводородами, сколько с особенностями атмосферной циркуляции в различных районах Земли. Вопрос пока остается открытым. Впрочем, снижение промышленного загрязнения атмосферы в любом случае пошло бы на пользу климату и биосфере нашей планеты.

Вполне вероятно, что проблема промышленных выбросов в атмосферу — это не только проблема загрязнения поверхности Земли вредными веществами, но еще и проблема «загрязнения» солнечного спектра жестким, вредным для человека ультрафиолетовым излучением в результате частичного разрушения озонового слоя.

Но не стоит и преувеличивать опасность: полное исчезновение озона не грозит атмосфере до тех пор, пока в ней есть кислород и пока светит Солнце.

### **Интернет:**

1. Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Подгруппа кислорода → Кислород, оксиды →  
7. Получение озона и его определение.

2. Сайт Центральной аэрологической обсерватории:  
[www.cao-rhms.ru](http://www.cao-rhms.ru).

3. Ozone Mapping Centre. Ежедневный мониторинг состояния озонового слоя над Северным полушарием: <http://lap.physics.auth.gr/ozonemaps2/>.

### Задачи к главе 6

**6.13.** Напишите уравнение химической реакции, происходящей при работе «кислородного резака» при выключенном токе ацетилена.

**6.14.** Ученика вызвали к доске и спросили, у какого газа плотность в граммах на литр больше — у кислорода или азота? Ученик посмотрел в Периодическую таблицу Д.И. Менделеева и уверенно дал правильный ответ. Как он рассуждал?

**6.15.** Какова плотность кислорода  $O_2$  (г/л) при нормальных условиях?

**6.16.** Какова массовая доля кислорода в белом песке  $SiO_2$ ?

**6.17.** Для приготовления газированных напитков углекислый газ — он же оксид углерода (IV) — растворяют в воде под давлением. При этом часть оксида углерода вступает в реакцию соединения с водой. Напишите формулу образующегося вещества.

**6.18.** Напишите уравнение реакции разложения медной руды — азурита  $Cu_3C_2H_2O_8$ , зная, что при этом получают только уже известные вам оксиды.

**6.19.** Брезент или шерстяное одеяло при желании можно легко сжечь в костре. Почему же огонь часто удается погасить, накрыв горящий предмет брезентом или одеялом?

**6.20\*.** Однажды Юх зашел в мастерскую Винтика и Шпунтика, вежливо поздоровался и сказал: «В нашей лаборатории начал скрипеть вентиль кислородного баллона. Не найдется ли у вас немного машинного масла, чтобы его смазать?» Винтик побледнел, Шпунтик вытаращил глаза и... Продолжите рассказ и объясните, что вызвало такое сильное волнение у Винтика и Шпунтика.

**6.21 (НГУ)\*.** Укажите максимально возможное число способов получения кислорода (уравнения реакций с указанием условий проведения).

**6.22\*.** (см. материал по истории атмосферы Земли в § 6.1). Ниже приведены соображения, с которыми можно согласиться и не согласиться. Предскажите развитие событий на планете Земля на ближайший миллиард лет, если «геологический смысл жизни» человека заключается:

— в создании цивилизации суперкомпьютеров, для которых люди будут примерно тем же, чем для нас являются сине-зеленые водоросли или кишечные бактерии, помогающие усваивать пищу и сохраняющие здоровье;

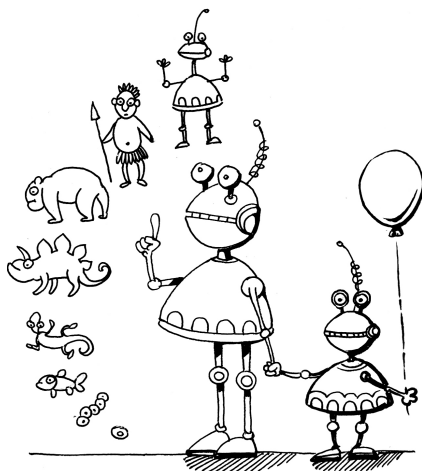
— в повышении на поверхности Земли радиационного фона до уровня, необходимого для появления и существования каких-то новых, пока неизвестных нам форм жизни;

— в том, чтобы служить носителем разумной материи, с помощью которой Вселенная пытается разобраться в собственном устройстве и даже что-то меняет в нем;

— в том, чтобы увеличить мощь живых организмов во Вселенной путем вовлечения в состав живой и мыслящей материи химических соединений на основе не только углерода, но и других элементов Периодической системы;

— в совершенствовании интеллекта до таких пределов, при которых живая материя становится практически неуничтожимой (сумеет ответить на вызов любых разрушительных сил Космоса);

— в том, чтобы (предложите свой вариант).



## *Глава 7*

# **ВОДОРОД. ВОДА. РАСТВОРЫ**

### **§7.1. Водород как элемент.**

#### **Положение в Периодической таблице.**

#### **Распространенность в природе**

Водород — 1-й элемент Периодической таблицы (заряд ядра 1), химический знак — H, относительная атомная масса (атомный вес) 1,008 (округленно 1).

Валентность водорода в соединениях равна единице, наиболее распространенная степень окисления +1.

Молекула водорода H<sub>2</sub>, молекулярная масса (молекулярный вес) 2,016 (округленно 2 а. е. м). Молярная масса 2 г/моль.

Если кислород является самым распространенным элементом в земной коре, то водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Водород составляет около 70 % массы Солнца и звезд. Поскольку водород — наиболее легкий из всех элементов, то такая внушительная масса требует огромного количества атомов этого элемента. Из каждых ста атомов, встречающихся во Вселенной, девяносто — атомы водорода.

Вероятно, когда-то водород входил и в атмосферу Земли. Но из-за своей легкости он способен покидать атмосферу, поэтому доля водорода в воздухе ничтожно мала.

В связанном виде водород составляет 0,76 % массы Земли. Наиболее важным соединением водорода, встречающимся в природе, является вода.

Водород — газ, типичный неметалл. Образует прочные ковалентные двухатомные молекулы  $H_2$ .

Нетрудно подсчитать плотность водорода: 1 моль в нормальных условиях занимает 22,4 л, а молярная масса водорода равна 2 г. Следовательно, плотность в пересчете на 1 л составит  $2 \text{ г} / 22,4 \text{ л} = 0,09 \text{ г/л}$ . Плотность воздуха заметно выше — 1,305 г/л, поэтому наполненные водородом предметы испытывают выталкивающую силу атмосферы (посмотрите опыт в конце параграфа).

Водород становится жидким при очень низких температурах ( $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а твердый водород получить еще труднее (температура плавления твердого водорода  $-259 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

О водороде как элементе вы знаете уже довольно много. Атом водорода — самый простой из всех атомов. Его ядро состоит из единственного протона. Этот (самый распространенный) изотоп водорода называют также *протием*, чтобы отличить от *дейтерия* — другого изотопа водорода, в ядре которого один протон и один нейтрон. Дейтерий не радиоактивен, но находится в природе в очень небольшом количестве. Тем не менее его научились выделять для нужд ядерной энергетики. Дейтерий — один из немногих изотопов в химии, имеющий свой собственный символ *D*. Наиболее известным химическим соединением, в которое входит дейтерий, является «тяжелая вода»  $D_2O$ .

В ядерных реакциях образуется еще один изотоп водорода — тритий, в ядре которого один протон и два нейтрона. Тритий (химический символ *T*) радиоактивен, период его полураспада чуть больше 12 лет. Однако в природе он все-таки встречается, хотя и в ничтожных количествах — в обычной воде один атом трития приходится на  $10^{18}$  атомов протия. Этот тритий — космического происхождения. Он постоянно образуется в атмосфере благодаря тому, что быстрые космические нейтроны расщепляют атомы азота на два фрагмента: углерод-12 и тритий. Протоны высоких энергий, из которых в основном состоят космические лучи, тоже могут порождать тритий при взаимодействии с ядрами любых элементов, входящих в состав атмосферы.



Таким образом, известны три изотопа водорода:  ${}^1_1\text{H}$  (или просто H),  ${}^2_1\text{H}$  (или D),  ${}^3_1\text{H}$  (или T).

Поскольку в ядре любого изотопа водорода всегда только один протон, то электронная оболочка включает только один электрон, занимающий самый нижний электронный уровень  $1s$ . Таким образом, любой изотоп водорода имеет только одну — и притом валентную — оболочку  $1s^1$ .

Электронный уровень  $1s$  вмещает не более двух электронов и атому водорода достаточно приобрести или потерять один электрон, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации:

$\text{H} - 1e^- = \text{H}^+$  положительный ион водорода (нет  $e^-$ )

$\text{H} + 1e^- = \text{H}^-$  отрицательный ион водорода ( $1s^2$ )

Первое уравнение говорит о родственной связи водорода с элементами I группы — щелочными металлами, которые охотно отдают единственный внешний электрон и образуют положительные ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и т.д. Второе уравнение свидетельствует о близости водорода к элементам VII группы, которым не хватает одного электрона для завершения внешней оболочки и которые легко принимают чужой электрон с образованием ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т.д.

Несмотря на то что водород обладает типичными неметаллическими свойствами, этот элемент не имеет  $p$ -оболочки и более охотно *отдает* электрон, чем принимает. Поэтому его нахождение в группе  $s$ -элементов — активных восстановителей — также имеет смысл. В связи с этим водород часто помещают в I группу Периодической таблицы, а в VII группе повторяют его символ в скобках. Но есть и такие издания Периодической таблицы, где его основным местом является именно VII группа. И то и другое — правильно.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства →  
4. Мыльные пузыри с водородом.

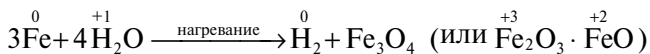
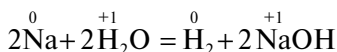
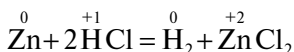
### Задача

7.1\* (НГУ). «Тяжелая вода»  $D_2O$ , полученная в результате реакции кислорода с водородом, обогащенным дейтерием, имеет молярную массу 18,2 г. Рассчитайте содержание обоих изотопов в исходном водороде, считая, что кислород состоит практически только из изотопа  $^{16}O$ .

## § 7.2. Получение водорода

В земных условиях водород встречается преимущественно в связанном состоянии. Многие его соединения нам уже известны:  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $HF$  и т.д. В этих соединениях водород имеет степень окисления +1, поскольку его электроотрицательность (2,20) меньше, чем электроотрицательность кислорода (3,44), хлора (3,16) и фтора (3,98).

Когда водород уже находится в степени окисления +1, он может отбирать электрон у многих элементов — особенно металлов, которые склонны отдавать электроны. Поэтому способы получения водорода часто основаны на реакции какого-либо металла с одним из соединений водорода, например:



Реакцию между цинком и водным раствором хлористого водорода (соляной кислотой) наиболее часто используют для получения водорода в лаборатории. А реакция между железом и водяным паром при нагревании имеет историческое значение — когда-то ее использовали для наполнения водородом воздушных шаров (посмотрите ссылку в конце параграфа).

Вместо цинка в реакции с HCl можно использовать другие металлы (хотя и не любые) — например, железо, олово, магний. Поэтому получающийся при этом легкий газ когда-то называли «горючим воздухом из металлов». Упоминание о таком «воздухе» есть в сочинениях знаменитого алхимика Иоганна Парацельса, жившего в XVI веке.

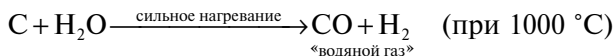
Англичанин Роберт Бойль, наблюдавший выделение газа при растворении железных опилок в соляной кислоте, дал ему в 1671 году еще более поэтичное название — летучая сера Марса. Летучей серой Бойль назвал этот газ потому, что наблюдал его горение, а серой Марса — потому, что считал его выходящим из железа, символом которого был Марс — бог войны.

Вероятно, многие исследователи еще до XVIII века имели дело с этим элементом, но просто не догадывались о том, что полученный ими газ имеет какое-то отношение к воде. Первым это выяснил английский физик и химик Г. Кавендиш, который в 1766 году всесторонне исследовал «горючий воздух» и убедился в том, что это вовсе не воздух, а совершенно особый газ.

Кавендиш взвесил этот газ, что потребовало большого искусства, и определил, во сколько раз он легче воздуха. Именно Кавендиш, сжигая полученный газ в кислороде, нашел объемы, в которых эти газы реагируют между собой, и доказал, что в результате такого сжигания получается вода.

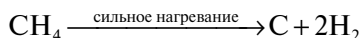
Современное имя водороду дал знаменитый французский химик Лавуазье, придумав латинское название *hydrogen* из слов *hydro* (вода) и *genes* (рождающий).

Движущей силой подобных реакций получения водорода является не только стремление металлов отдать электрон атому H в степени окисления +1, но и большой энергетический выигрыш при связывании образующихся при этом нейтральных атомов водорода в молекулу H<sub>2</sub>. Поэтому в реакции такого типа вступают даже неметаллы:

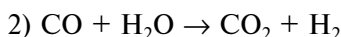
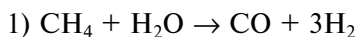


Эта реакция — промышленный процесс. Водяной пар пропускают над раскаленным добела коксом (углем, нагреваемым без доступа воздуха). В результате получается смесь оксида углерода с водородом, которую называют «водяным газом».

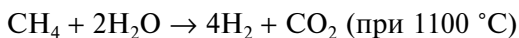
Водород может получаться и при сильном нагревании метана:



Поэтому в промышленности большое количество водорода получают именно из метана, добавляя к нему при высокой температуре перегретый водяной пар:

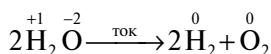


В сумме этот процесс можно записать уравнением:



Смесь газов охлаждают и промывают водой под давлением. При этом  $\text{CO}_2$  растворяется, а малорастворимый в воде водород идет на промышленные нужды.

Наиболее чистый водород в промышленности получают электролизом воды:



При электролизе атом водорода Н (+1) принимает один электрон с отрицательного электрода, превращаясь в водород со степенью окисления (0), а атом кислорода О (-2) отдает два электрона положительно заряженному электроду, также превращаясь в атомарный кислород. Атомов водорода в два раза больше, поэтому электронный баланс обеспечен.

Этот способ требует больших затрат энергии, поэтому распространен меньше, чем высокотемпературная реакция кокса или метана с водой. Существуют и другие способы получения водорода.

### Интернет:

1. Трактат начала XIX века «О разложении воды в весьма огромном снаряде посредством раскаленного железа». Сочинение академика Якова Захарова: [www.hemi.nsu.ru/ucheb172t.htm](http://www.hemi.nsu.ru/ucheb172t.htm).

2. Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства →  
6. Получение водорода и проверка его на чистоту.

б) ... → Первоначальные химические понятия → Химические реакции → 4. Электролиз воды.

### Задачи

**7.2.** Сколько граммов цинка нужно взять для реакции с соляной кислотой HCl, чтобы получить 1,12 л водорода при нормальных условиях?

**7.3.** Между собой прореагировали 23 г Na и 1018 мл воды. Сколько граммов NaOH растворено в 1л полученного раствора? Сколько литров водорода (при н. у.) выделилось?

**7.4.** Сколько литров водорода (при н. у.) теоретически можно получить в реакции 448 л метана CH<sub>4</sub> с перегретым паром? Какой объем занимал водород сразу после окончания реакции при давлении 1 атм и температуре 1000 °С?

**7.5.** В сосуд с водой поместили электроды и некоторое время пропускали постоянный электрический ток. Масса сосуда уменьшилась на 360 г. Сколько литров водорода (при н. у.) было получено в процессе электролиза?

## § 7.3. Химические свойства водорода.

### Применение водорода

Водород — один из рекорсменов по числу многообразия соединений. Наибольшее их количество приходится на соединения с углеродом, которые изучает органическая химия.

Но и неорганические соединения водорода весьма разнообразны. В таблице 6.1 приведены только простейшие соединения водорода с типичными *s*- и *p*-элементами.

Соединения металлов с водородом (они называются гидридами металлов) представляют собой твердые вещества. Гидриды металлов можно получать непосредственно из металла и водорода:

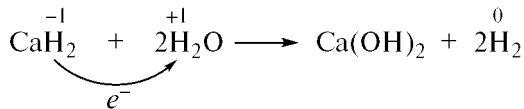


Таблица 7.1

**Примеры соединений водорода с типичными *s*- и *p*-элементами.  
Указана степень окисления водорода во всех соединениях**

Название	Формула	Степень окисления	Агрегатное состояние при нормальных условиях
Гидрид лития	LiH	-1	тв.
Гидрид бериллия	BeH <sub>2</sub>	-1	тв.
Метан	CH <sub>4</sub>	+1	газ
Аммиак	NH <sub>3</sub>	+1	газ
Вода	H <sub>2</sub> O	+1	жидкость
Фтористый водород	HF	+1	газ
Гидрид кальция	CaH <sub>2</sub>	-1	тв.
Герман	GeH <sub>4</sub>	-1	газ
Арсин	AsH <sub>3</sub>	-1	газ
Селеноводород	H <sub>2</sub> Se	+1	газ
Бромистый водород	HBr	+1	газ

Гидриды бурно реагируют с водой с образованием газообразного водорода:

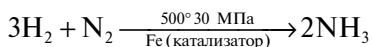


Это еще один удобный способ получения газообразного водорода. Источником водородных атомов являются как гидрид металла, так и вода. Поэтому для получения 1 м<sup>3</sup> водорода необходимо всего 0,94 кг гидрида кальция, в то время как для получения того же количества газа действием металлов на кислоты требуется 2,5 кг железа или 2,9 кг цинка.

Соединения водорода с неметаллами в большинстве являются газами. Исключение составляет вода. Такое резкое отличие воды от соседей по таблице 7.1 объясняется существованием между молекулами воды особого вида химической связи — водородной. Об этом более подробно рассказывается в следующем параграфе.

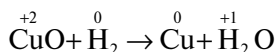
Из всех соединений водорода одним из важнейших является аммиак, который получают реакцией водорода с

азотом при высокой температуре, давлении и в присутствии катализатора:

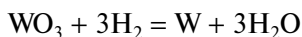


Это один из немногих химических процессов, позволяющих связывать довольно инертный атмосферный азот. В дальнейшем из более активного в химическом отношении аммиака получают множество азотсодержащих соединений — азотную кислоту, красители, взрывчатые вещества, азотные удобрения.

Восстановительные свойства водорода используют для получения чистых металлов из их оксидов. Например, при нагревании оксида меди  $\text{CuO}$  в токе водорода образуется вода и порошок металлической меди (опыт «б» в конце параграфа):



Восстановление оксидов металлов водородом оказывается удобным и экономичным способом получения некоторых тугоплавких металлов. Например, металл вольфрам, из которого делают нити лампочек накаливания, получают с помощью реакции:



В результате этой реакции металлический вольфрам получается в виде порошка, который затем можно прессовать в готовые изделия. После спекания такие изделия не требуют дальнейшей обработки. Этот способ получения металлов и деталей из них называется порошковой металлургией.

Важной является также реакция горения водорода. Можно ожидать, что реакция водорода с таким хорошим окислителем, как кислород, протекает с большим выделением энергии. Это действительно так. Приведем количество энергии, образующейся при сжигании 1 кг различных топлив, включая водород:

Водород: 110 000—130 000 кДж

Бензин: 45 000—43 000 кДж

Уголь: 33 000 кДж

Дрова: 10 000 кДж

Таким образом, водород является чрезвычайно тепло-творным химическим топливом. Кроме того, при сжигании водорода образуется только вода, в то время как другие топлива загрязняют атмосферу оксидами углерода, азота и несгоревшими остатками топлива.

Водород используется в качестве горючего в современной ракетной технике. Современные российские и американские ракеты-носители способны выводить на орбиту более 100 т различных грузов благодаря водородно-кислородным двигателям. В их баках находятся жидкий кислород и жидкий водород.

Вы уже знаете, что смеси водорода с кислородом называются гремучим газом и взрываются от малейшей искры. Поэтому работа с водородом в качестве топлива требует таких мер предосторожности, которые бы исключали возможность взрыва. Современная техника позволяет достичь высокого уровня безопасности, но история знает трагедии, связанные со взрывами водорода.

В первой половине прошлого века в разных странах было построено большое количество летательных аппаратов легкой воздушной — дирижаблей. Дирижабли — это управляемые аэростаты с сигарообразной оболочкой, наполненной водородом. Большой объем водорода в оболочке обеспечивал высокую грузоподъемность этих воздушных кораблей. Крупнейшие пассажирские дирижабли 30-х годов XX века могли перевозить до ста человек на очень большие расстояния. На этих летательных аппаратах были комфортабельные каюты, рестораны, душевые, прогулочные палубы и т. д. Такие дирижабли совершали регулярные рейсы из Европы в Америку.

Однако большое количество энергии, выделяющееся в реакции водорода с кислородом, таит в себе опасность. 6 мая 1937 года крупнейший в мире пассажирский дирижабль «Гинденбург», прилетевший из Германии в Нью-Джерси (США), взорвался и рухнул на землю от искры, проскочившей между причальной мачтой и корпусом дирижабля. Во многом именно из-за этой катастрофы строительство пассажирских дирижаблей вскоре прекратилось.

В настоящее время водород не применяют для наполнения аэростатов и других летательных аппаратов легкой



воздуха. Для этих целей используют более дорогой, но зато безопасный газ гелий.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства → 3. Горение водорода.

б) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства → 2. Восстановление меди водородом из оксида меди (II).

в) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства → 1. Взрыв гремучего газа.

г) ... → Водород. Кислоты → Водород и его свойства → 7. Приготовление и взрыв гремучей смеси.

### Задачи

**7.6.** Требуется получить 159 г меди из оксида меди  $\text{CuO}$ . Сколько граммов воды необходимо разложить электролизом, чтобы получить водород для проведения этого превращения?

**7.7.** Вольфрам — редкий и дорогой металл, используемый при изготовлении нитей для лампочек накаливания. Высокие требования к чистоте вольфрама заставляют получать его восстановлением оксида  $\text{WO}_3$  таким относительно дорогим восстановителем, как водород. Если получать водород реакцией железа с серной кислотой  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{FeSO}_4$ , то сколько потребуется железа и серной кислоты для получения 100 кг вольфрама?

**7.8\*** (НГУ). Напишите формулы всех известных вам соединений водорода с элементами 2-го периода. Найдите среди них те, которые реагируют между собой, и напишите уравнения реакций.

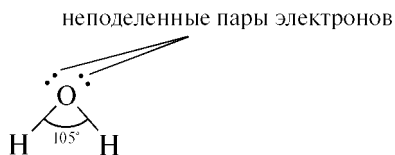
**7.9\***. С помощью каких химических реакций можно получить аммиак  $\text{NH}_3$  из метана  $\text{CH}_4$ ? Напишите схему превращения и рассчитайте, сколько молей аммиака можно теоретически получить из 1 моля метана.

## § 7.4. Вода. Водородная связь

Ни одна из планет Солнечной системы не содержит на своей поверхности такого большого количества воды, как наша Земля. Моря и океаны, средняя глубина которых около 6 км, покрывают 71 % поверхности Земли. Огромное количество воды в виде снега и льда сосредоточено в приполярных районах.

Этот удивительный факт пока не нашел однозначного объяснения. Безусловно, вода играет огромную роль в возникновении и существовании жизни на нашей планете. Во многом это связано со свойствами, которых нет у ее ближайших соседей и аналогов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и т. д. — см. табл 7.1 в предыдущем параграфе). Прежде всего нужно разобраться, почему вода может находиться в жидком и даже в твердом состоянии (лед) в условиях, в которых похожие соединения водорода с более тяжелыми элементами (серой, селеном и т. д.) газообразны.

Молекула воды имеет следующее строение:



Две поделенные электронные пары участвуют в образовании двух полярных ковалентных связей, а оставшиеся две *неподеленные* пары электронов тоже играют важную роль в свойствах воды. Все заместители у атома кислорода, включая неподеленные пары, стремятся расположиться как можно дальше друг от друга (вспомните § 3.6). Это приводит к тому, что молекула приобретает форму искаженного тетраэдра с атомом кислорода в центре. В четырех вершинах этого «тетраэдра» находятся два атома водорода и две неподеленные пары электронов. Но если смотреть только по центрам атомов, то получается, что молекула воды имеет угловое строение, причем угол  $\text{H—O—H}$  составляет примерно  $105^\circ$ .

Как мы помним из главы 3, в молекуле воды на атоме водорода существует заметный частичный положительный заряд. Этот заряд с одной стороны и неподеленные элект-

тронные пары на атоме кислорода с другой способствуют возникновению водородных связей. Для возникновения водородных связей важно, чтобы в молекулах вещества были атомы водорода, связанные с небольшими, но электроотрицательными атомами, например: O, N, F. Это создает заметный частичный положительный заряд на атоме водорода. С другой стороны, важно, чтобы у электроотрицательных атомов были неподеленные электронные пары. Когда обедненный электронами атом водорода одной молекулы (акцептор) взаимодействует с неподеленной электронной парой на атоме N, O или F другой молекулы (донор), то возникает связь, похожая на полярную ковалентную (рис. 7.1).

Учитывая заметную разницу зарядов на атомах H и O соседних молекул, дополнительную прочность этой межмолекулярной связи придает притяжение разноименных

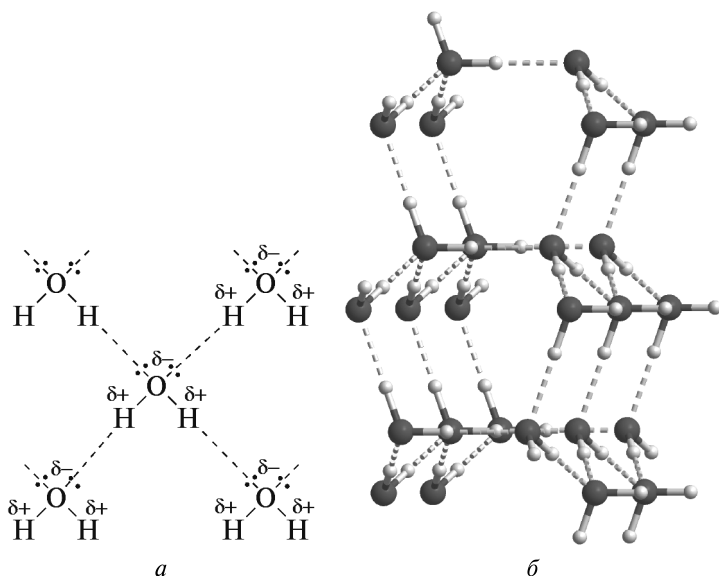


Рис. 7.1. Схема образования водородных связей между молекулами воды (а, водородные связи показаны пунктиром); объемная модель, показывающая расположение молекул воды, связанных водородными связями в твердом состоянии (б)

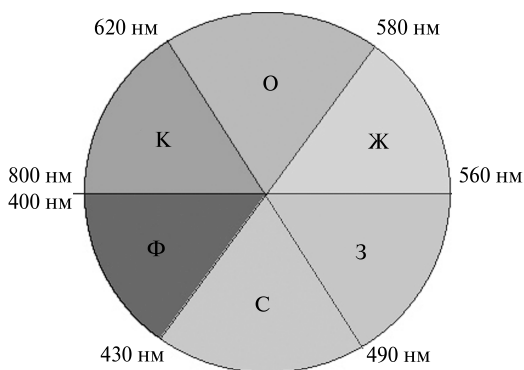


и плавает на поверхности. Большинство же других веществ при замерзании увеличивает свою плотность.

Таким образом, водородные связи придают воде еще одно уникальное свойство, без которого вряд ли могла бы существовать разнообразная жизнь в тех районах Земли, где температура зимой понижается ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Если бы лед тонул в воде, то зимой все водоемы промерзли бы до самого дна. Трудно ожидать, что рыбы согласились бы жить в таких условиях. Человек мог бы растапливать лед, превращая его в воду для своих нужд, но это потребовало бы огромных затрат дополнительной энергии.

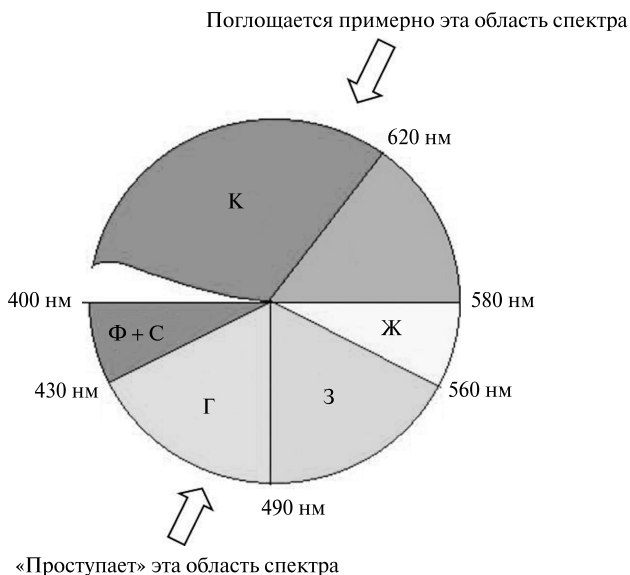
Еще одно красивое проявление водородных связей — голубой цвет чистой воды в ее толще. Когда одна молекула воды колеблется, она заставляет колебаться и связанные с ней водородными связями другие молекулы. На возбуждение этих колебаний расходятся красные лучи солнечного спектра, как наиболее подходящие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

В белом солнечном свете различные цвета как бы уравниваются друг друга. Поэтому солнечный свет кажется глазу «белым» — лишенным цвета. Если «отфильтровать» лучи одного участка спектра, то начинает проступать другой — в данном случае голубой участок спектра. Он и окрашивает воду в красивый голубой цвет. Но для этого требуется, чтобы солнечный луч прошел не менее чем через двухметровую толщу чистой воды и «потерял» достаточно много красных лучей.



Понять механизм восприятия цвета нашими глазами может помочь «круг цветов», используемый художниками и показанный

на рисунке. Цвета в нем расположены в следующем порядке (по часовой стрелке): красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий, фиолетовый. Цвет, возникающий при поглощении какого-либо цвета из белого, называют дополнительным. В «круге цветов» дополнительными по отношению друг к другу являются, например, красный и зеленый. Или оранжевый и синий, то есть те цвета, которые находятся в секторах напротив друг друга.



Обычно человеческий глаз воспринимает свет с длиной волны от 800 нм (пурпурно-красный) до 400 нм (темно-фиолетовый) — посмотрите рисунок 2.11 из параграфа 2.7. «Круг цветов» достаточно условен, так как строгой границы между цветами нет. Существует множество оттенков, и порой трудно определить, где заканчивается, например, желтый цвет и начинается зеленый. Но условно эти границы можно провести примерно так, как показано на рисунке выше. Поэтому если какое-нибудь вещество (в нашем случае — вода) поглощает из солнечного спектра красные лучи, то поток света, прошедший через это вещество (или отраженный от его поверхности), обогащается дополнительным цветом — голубым. Разумеется, для этого необходимо, чтобы вода была чистой и не содержала веществ, поглощающих лучи из других участков спектра. Очень загрязненная вода поглощает практически весь видимый свет и выглядит черной.

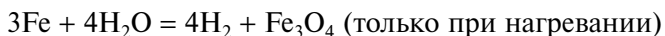
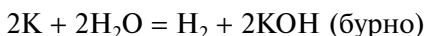
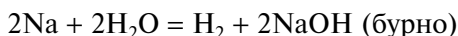
## Интернет:

Растворение аммиака в воде:  
[www.youtube.com/watch?v = T5mIcDa6IEI](http://www.youtube.com/watch?v=T5mIcDa6IEI)

### § 7.5. Химические свойства воды

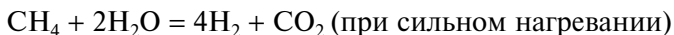
Давайте вспомним все уже известные нам реакции, в которых участвует вода. Для этого вновь напишем уравнения встречавшихся ранее реакций и систематизируем их. Оказывается, вода — весьма активное в химическом отношении вещество.

1) Вода реагирует с некоторыми *металлами* и *неметаллами* с выделением водорода:

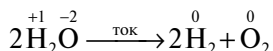


Не все, а только достаточно активные металлы могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях этого типа. Наиболее легко реагируют щелочные и щелочноземельные металлы I и II групп.

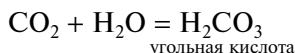
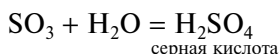
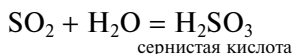
Из *неметаллов* и их соединений с выделением водорода с водой реагируют, например, углерод и его водородное соединение (метан). Эти вещества гораздо менее активны, чем металлы, но все же способны реагировать с водой при высокой температуре:



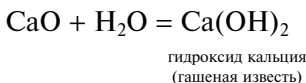
2) Вода разлагается на водород и кислород при действии электрического тока. Это также окислительно-восстановительная реакция, где вода является одновременно и окислителем, и восстановителем:



3) Вода реагирует со многими *оксидами неметаллов*. В отличие от предыдущих, эти реакции не окислительно-восстановительные, а реакции соединения:

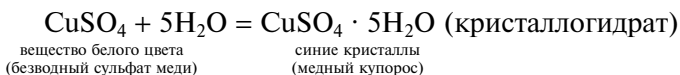


4) Некоторые *оксиды металлов* также могут вступать в реакции соединения с водой. Примеры таких реакций мы уже встречали:

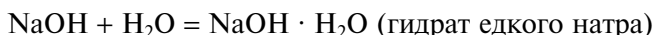
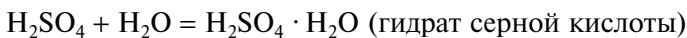


Не все оксиды металлов способны реагировать с водой. Часть из них практически нерастворима в воде и поэтому с водой не реагирует. Мы уже встречались с такими оксидами. Это  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , из которых приготавливают, например, стойкие к воде краски. Оксиды железа также нерастворимы в воде и не реагируют с ней.

5) Вода образует многочисленные соединения, в которых ее молекула полностью сохраняется. Это так называемые *гидраты*. Если гидрат кристаллический, то он называется *кристаллогидратом*. Например:



Приведем другие примеры образования гидратов:



Соединения, связывающие воду в гидраты и кристаллогидраты, используют в качестве осушителей. С их помощью, например, удаляют водяные пары из влажного атмосферного воздуха. При нагревании кристаллогидраты теряют воду (посмотрите опыт в конце параграфа).

Таким образом, почти все важнейшие химические реакции воды уже встречались нам в предыдущих параграфах.



## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Кристаллогидраты → 1. Образование и разрушение кристаллогидратов.

## Задачи

**7.10.** Сколько граммов воды потребуется для превращения всего оксида серы (VI), полученного из 64 г серы, в серную кислоту? Сколько при этом получится серной кислоты?

**7.11.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:  $\text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**7.12.** Безводный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  в количестве 11,1 г растворили в воде. Затем раствор упарили, а выделившиеся кристаллы высушили на воздухе. Их масса составила 18,3 г. Напишите формулу образовавшегося кристаллогидрата.

**7.13\* (НГУ).** Определите число молекул кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если в 6,66 г этого соединения содержится  $1,806 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода.

## § 7.6. Растворы. Как происходит растворение.

### Насыщенные растворы

Если в сосуд с водой поместить кристаллы поваренной соли, сахара или перманганата калия (марганцовки), то мы можем наблюдать, как количество твердого вещества постепенно уменьшается. При этом вода, в которую были добавлены кристаллы, приобретает новые свойства: у нее появляется соленый или сладкий вкус (в случае марганцовки появляется малиновая окраска), изменяется плотность, температура замерзания и т.д. Полученные жидкости уже нельзя назвать водой, даже если они неотличимы от воды по внешнему виду (как в случае с солью и сахаром). Это — *растворы*.

Растворы не отстаиваются и сохраняются все время однородными. Если раствор профильтровать через самый плотный фильтр, то ни соль, ни сахар, ни марганцовокислый калий не удастся отделить от воды. Следовательно, эти вещества в воде раздроблены до наиболее мелких частиц — молекул или ионов.

***Растворами называются гомогенные (т. е. однородные) смеси переменного состава из двух или более веществ. Наиболее распространенное агрегатное состояние растворов — жидкое.***

Под ***переменным составом*** раствора понимают то простое обстоятельство, что соотношение смешанных друг с другом веществ может непрерывно изменяться в определенных пределах. Например, раствор соли можно разбавлять чистой водой или, наоборот, упаривать, но полученные при этом жидкости в любом случае будут называться растворами соли. Приведенное выше определение не охватывает всех свойств растворов, поэтому в конце параграфа мы его уточним.

Любой раствор состоит из *растворителя* и растворенного вещества.

***Из двух или нескольких компонентов раствора растворителем является тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и раствор в целом.***

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

Существуют растворы не только жидкие, но и твердые. В твердых растворах частицы одного вещества хаотично распределены среди частиц какого-нибудь другого, но обязательно твердого вещества. Например, водород охотно растворяется в некоторых металлах (платине, палладии), и это пример твердого раствора. Смеси газов (например, воздух) не называют растворами. Дело в том, что важным свойством растворов является заметное взаимодействие между частицами растворителя и растворенных веществ, а в газах такое взаимодействие практически отсутствует.

Давайте разберемся в том, как происходит растворение веществ. Для этого понаблюдаем, как растворяется добавленный в чай сахар. Если чай холодный, то сахар растворяется медленно. Наоборот, если чай горячий и размешивается ложечкой, то растворение происходит быстро.

Попадая в воду, молекулы сахара, находящиеся на поверхности кристаллов сахарного песка, образуют с молекулами воды межмолекулярные (водородные) связи. При этом с одной молекулой сахара связывается несколько молекул воды. Тепловое движение молекул воды заставляет связанные с ними молекулы сахара отрываться от кристалла и переходить в толщу молекул растворителя (рис. 7.2).

Молекулы сахара, перешедшие из кристалла в раствор, могут передвигаться по всему объему раствора вместе с молекулами воды благодаря тепловому движению. Это явление называется *диффузией* (посмотрите опыт «в» в конце параграфа). Диффузия происходит медленно, поэтому около поверхности кристаллов находится избыток уже оторванных от кристалла, но еще не диффундировавших в раствор молекул сахара.

Они мешают новым молекулам воды подойти к поверхности кристалла, чтобы связаться с его молекулами водородными или другими межмолекулярными связями. Если раствор перемешивать, то диффузия происходит интенсивнее и растворение сахара идет быстрее. Молекулы сахара распределяются равномерно, и раствор становится одинаково сладким по всему объему.

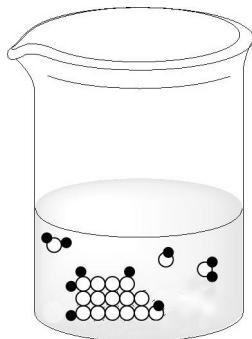
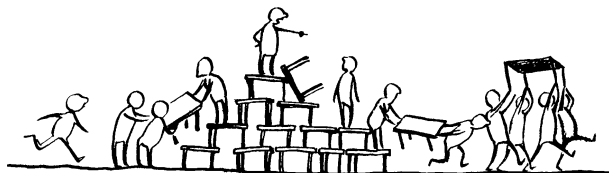


Рис. 7.2. Молекулы сахара (белые кружочки), находящиеся на поверхности кристалла сахара, окружены молекулами воды (темные кружочки). Между молекулами сахара и воды возникают межмолекулярные связи, благодаря которым молекулы сахара отрываются от поверхности кристалла. Молекулы воды, не связанные с молекулами сахара, на рисунке не показаны

Растворение веществ можно сравнить с перетаскиванием мебели. Представьте, что на время ремонта школьные столы (или парты) составили в спортзале в строгом порядке аккуратным штабелем. Этот упорядоченный штабель является моделью кристаллического вещества, а каждый стол — как бы молекулой такого вещества. После окончания ремонта учеников попросили помочь перетасщить столы. В спортзал вбежала ватага учеников (эта ватага не что иное, как растворитель, а каждый ученик — молекула растворителя), кто-то залез наверх, кто-то тянет столы снизу — короче, работа закипела. Очень скоро столы, каждый из которых несут где двое, а где четверо ребят, оказываются в разных концах школы, а от штабеля в спортзале не остается и следа.



Количество молекул, способных перейти в раствор, часто ограничено. Молекулы вещества не только покидают кристалл, но и вновь присоединяются к кристаллу из раствора. Пока кристаллов относительно немного, больше молекул переходит в раствор, чем возвращается из него, — идет растворение. Но если растворитель находится в контакте с большим количеством кристаллов, то число уходящих и возвращающихся молекул становится одинаковым и для внешнего наблюдателя растворение прекращается.

Например, при комнатной температуре мы не можем растворить в 100 мл воды более 200 г сахара или более 35,9 г поваренной соли. В таких случаях говорят, что раствор стал *насыщенным*.

***Раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется, называется насыщенным.***

В насыщенном растворе при данной температуре содер­жится максимально возможное количество растворенного вещества.

Если вернуться к примеру со школьными столами, то там тоже возможно образование «насыщенного раствора». Это может произойти в том случае, если столов окажется слишком много и для них в классах уже не будет хватать места. В этом случае часть учеников будет просто-напросто вынуждена вернуться и поставить столы в тот же штабель, откуда они были взяты. Таким образом, количество мебели в спортзале перестанет уменьшаться. Разумеется, ученики гораздо умнее молекул воды и не станут дальше делать бесполезную работу. В реальном растворе, где есть тепловое движение молекул, они продолжают «трудиться», транспортируя частицы растворенного вещества из кристалла в раствор и обратно.

Такая ситуация называется **динамическим** равновесием (равновесием в движении). В связи с этим можно дополнить определение насыщенного раствора:

***Насыщенным называется такой раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.***

Следовательно, никакое самое сильное перемешивание не помогает растворить в насыщенном растворе дополнительные порции вещества. Однако, если повысить температуру, то раствор вновь может стать ненасыщенным и растворить еще определенную порцию кристаллов.

Мы говорим: «Сахар растворяется в воде хорошо» или «Мел плохо растворяется в воде». Но можно и количественно оценить способность того или иного вещества к растворению или, другими словами, **растворимость** вещества.

***Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.***

Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют **хорошо растворимым**. Если растворяется менее 1 г вещества — вещество **малорастворимо**. Наконец, вещество считают практически **нерастворимым**, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества. Абсолютно нерастворимых веществ не бывает. Даже когда мы наливаем воду в стеклянный сосуд, очень небольшая часть молекул стекла неизбежно переходит в раствор.

Растворимость, выраженная при помощи массы вещества, которое может раствориться в 100 г воды при данной

температуре, называют также *коэффициентом растворимости*.

В целом растворимость разных веществ определяется многими сложными причинами, некоторые из которых до сих пор не ясны. Поэтому трудно предсказать растворимость какого-либо вещества по его химической формуле или агрегатному состоянию.

В качестве примера приведем растворимость (в граммах вещества на 100 г воды при комнатной температуре) нескольких веществ: твердых, жидких и газообразных, среди которых многие имеют похожие химические формулы (табл. 7.2).

Растворимость большинства (но не всех!) твердых веществ с увеличением температуры увеличивается, а растворимость газов, наоборот, уменьшается. Это связано прежде всего с тем, что молекулы газов при тепловом движении способны покидать раствор гораздо легче, чем молекулы твердых веществ.

Если измерять растворимость веществ при разных температурах, то обнаружится, что одни вещества заметно меняют свою растворимость в зависимости от температуры, другие — не очень сильно (см. табл. 7.3).

Если полученные в опытах значения нанести на оси координат, то получаются так называемые кривые растворимости различных веществ (рис. 7.3). Эти кривые имеют практическое значение. По ним легко узнать, сколько вещества (например,  $\text{KNO}_3$ ) выпадет в осадок при охлаждении до  $20^\circ\text{C}$  насыщенного раствора, приготовленного при  $80^\circ\text{C}$ .

С помощью таких операций очищают вещества. Дело в том, что при охлаждении ненасыщенного раствора образуется насыщенный раствор, но *насыщенный по основному веществу*, которого больше всего, а не по *примесям*. Поэтому при охлаждении в осадок выпадает только чистое вещество, а примеси (вместе с частью вещества) остаются в растворе.

Чистые кристаллы отфильтровывают от охлажденного, загрязненного примесями раствора. Этот способ очистки называется *перекристаллизацией*. Так очищают, например, многие лекарственные препараты.

Давление не оказывает заметного влияния на растворимость твердых веществ, потому что при растворении не происходит заметного изменения объема системы. Зато

Таблица 7.2

**Растворимость некоторых веществ в воде  
при комнатной температуре**

Название вещества	Формула	Агрегатное состояние	Растворимость (г/100 г воды)
Серная кислота	$H_2SO_4$	жидкость	любое количество
Хлористый водород	HCl	газ	71,9
Хлорид натрия	NaCl	крист.	35,9
Сульфат меди	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	крист.	20,7
Сульфат кальция	$CaSO_4$	крист.	0,2
Тетрахлорид углерода	$CCl_4$	жидкость	0,08
Сульфат бария	$BaSO_4$	крист.	0,00023
Хлорид серебра	AgCl	крист.	0,00015

увеличение давления повышает растворимость газов. В этом можно убедиться, открыв бутылку с минеральной водой, в которой углекислый газ растворяют под давлением. Как только бутылку открывают, давление в ней падает и тут же уменьшается растворимость газа, который начинает выделяться из раствора в виде пузырьков.

Таблица 7.3

**Влияние температуры на растворимость некоторых твердых веществ (растворимость в г/100 г воды)**

Вещество	Температура, °С				
	0	20	50	80	100
KBr	53,5	65,2	80,8	94,6	103,3
NaCl	35,7	35,9	36,8	38,1	39,4
$CuSO_4$	0,176	0,206	0,180	0,102	0,066

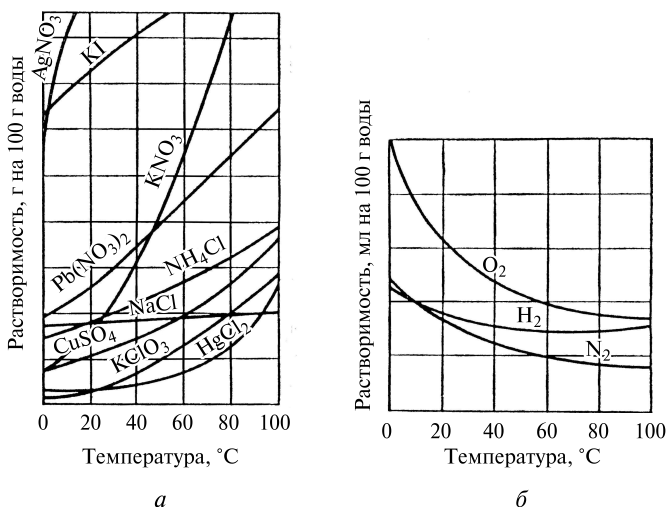


Рис. 7.3. Кривые растворимости твердых (а) и газообразных (б) веществ

Когда молекулы растворенного вещества связываются с молекулами воды, то получаются, строго говоря, новые химические соединения. Эти молекулярные агрегаты не имеют постоянного состава и поэтому не являются теми химическими соединениями, которые мы привыкли выражать формулами. Их общее название — *гидраты*. С гидратами мы уже познакомились в предыдущем параграфе. Процесс связывания веществ с водой называется *гидратацией*.

Поскольку образование водородных и других связей энергетически выгодно (для растворимых веществ), гидратация сопровождается выделением энергии. Часть этой энергии расходуется на разрушение кристаллической решетки, а ее избыток может выделяться в виде тепла. Например, растворение твердого гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  сопровождается сильным разогревом раствора (посмотрите опыт «а» в конце параграфа).

Если на разрушение кристаллической решетки тратится больше энергии, чем образуется при получении гидратов, то раствор может охлаждаться. Например, если в стакан с водой поместить твердый нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и поставить стакан на влажный картон, то картон примерзает к стакану — настолько низко падает температура раствора.

Молекулы воды из гидратной оболочки иногда могут вступать в химическую реакцию с растворенным веществом, образуя уже



настоящее химическое соединение с постоянным составом, которые можно выделить из раствора, осторожно упаривая воду. Эти соединения называются *кристаллогидратами*. С кристаллогидратом  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  мы уже знакомы.

Приведенные факты говорят о том, что растворение не является чисто физическим явлением, хотя и можно вернуть растворенное вещество в неизменном виде путем выпаривания растворителя. Казалось бы, нет изменения вещества — нет и химических превращений. На самом деле при выпаривании растворов происходит разрушение гидратов (реакция разложения) и вновь образуется кристаллическое вещество. Таким образом, и растворение вещества, и выпаривание раствора имеют признаки химических реакций.

Главное, что в самом растворе вещество находится в качественно новом состоянии — в виде гидратов. Поэтому растворение следует считать не физическим, а *физико-химическим* процессом. С этой точки зрения более полным определением раствора является следующее:

***Растворами называют физико-химические однородные смеси переменного состава, состоящие из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.***

Напомним, что под переменным составом растворов подразумевают прежде всего возможность непрерывно изменять (в определенных пределах) соотношение растворенного вещества и растворителя. В то же время какой-либо конкретный раствор, если он находится в плотно закупоренном сосуде и если в нем со временем не происходит необратимых реакций, имеет, конечно, постоянный состав.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Растворимость → 1. Растворение веществ с выделением тепла.

б) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Растворимость → 2. Растворимость твердых веществ в воде.

в) ... → Галогены → 19. Растворимость иода в воде и спирте.

г) ... → Первоначальные химические понятия → Разделение смесей → 1. Диффузия перманганата калия.

### Задачи

**7.14.** В 100 г кипящей воды растворили 100 г бромистого калия КВг. Раствор оказался ненасыщенным. После охлаждения раствор стал насыщенным, из него выпали кристаллы бромистого калия. Сколько КВг выпало в осадок при 20 °С? Для ответа на вопрос воспользуйтесь таблицей 7.3.

**7.15.** Путем выпаривания воды из 222,2 г насыщенного раствора сульфата калия  $K_2SO_4$  получено 22,2 г остатка, не содержащего воды. Найдите растворимость  $K_2SO_4$  в воде.

**7.16\*.** Растворимость дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  при комнатной температуре равна 12,5 г/100 г  $H_2O$ . Какова будет масса насыщенного раствора, если для его приготовления использовано 400 г воды?

## § 7.7. Концентрация раствора

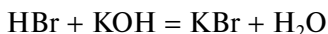
На практике часто приходится иметь дело с растворами, имеющими *строго заданное содержание* в них *растворенного вещества*. Приведем несколько примеров.

Во-первых, это приготовление различных лекарственных растворов. Если в аптеке случайно произойдет ошибка с количеством лекарства в его растворе, то последствия могут быть самыми плачевными.

Во-вторых, многие химические реакции проводят в растворах. И здесь ошибки могут приводить к печальным результатам. Например, если фотограф ошибется при растворении проявителя, то фотографии либо не проявятся, либо будут испорчены. Другой пример: если залить в аккумулятор раствор, в котором содержание серной кислоты будет меньше или больше требуемого, то аккумулятор либо не будет работать, либо выйдет из строя.

Еще один пример из лабораторной практики. Для получения бромистого калия (КВг) взяли два раствора: НВг

и КОН. Из-за ошибки при приготовлении растворов гидроксид калия КОН добавили в воду в гораздо большем количестве, чем это требовалось для реакции обмена:



В результате полученный водный раствор КВг оказался безнадежно испорченным примесью непрореагировавшего, очень едкого гидроксида калия КОН.

Во всех перечисленных случаях было не учтено или нарушено заданное содержание вещества в растворе. Давайте разберемся в том, как правильно выражать это содержание и как правильно готовить раствор, если содержание вещества в растворе задано.

Один из способов выражения количества вещества в растворе — задание *массовой доли растворенного вещества*.

**Массовая доля растворенного вещества** — это отношение массы растворенного вещества  $m_1$  к общей массе раствора  $m$ , выраженное в процентах.

$$w = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%$$

**Пример 1.** Для лечения гипертонической болезни (повышенное давление) применяют 25%-ный раствор сульфата магния  $\text{MgSO}_4$ . Это означает, что в 100 г такого раствора содержится 25 г  $\text{MgSO}_4$ . Здесь выделено слово «раствора». Действительно, если мы взвесим 25 г сульфата магния и просто растворим в 100 г воды, то нужного нам раствора не получим.

Как же приготовить 25%-ный раствор? Надо взвесить на весах 25 г безводного сульфата магния и отмерить мензуркой 75 мл воды (либо взвесить на весах 75 г воды, что одно и то же). Затем сульфат магния надо высыпать в воду и перемешать до полного растворения. Получится 100 г раствора (25 г + 75 г = 100 г), в котором массовая доля сульфата магния составляет точно 25 %.

$$w = \frac{25 \text{ г}}{100 \text{ г}} \cdot 100\% = 25 \%$$

Если для взвешивания 25 г  $\text{MgSO}_4$  не найдется безводной соли, а в наличии окажется только более распространенный кристал-

логидрат  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , то необходимо взять больше соли. Предварительно следует рассчитать, в каком количестве  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 25 г  $\text{MgSO}_4$ , и взвесить именно это рассчитанное количество  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Соответственно, на приготовление такого раствора пойдет меньше воды, потому что часть ее уже имеется в кристаллогидрате.

**Пример 2.** Для заливки в новый автомобильный аккумулятор нужен 36%-й раствор серной кислоты. Это означает, что в 100 г такого раствора содержится 36 г серной кислоты и 64 г воды ( $100 \text{ г} - 36 \text{ г} = 64 \text{ г}$ ). Массовая доля серной кислоты в таком растворе составляет 36 %.

$$w = \frac{36 \text{ г}}{100 \text{ г}} \cdot 100 \% = 36 \%$$

Разумеется, 100 г раствора — слишком маленькое количество для автомобильного аккумулятора, поэтому приготовим 10 кг раствора. Для этого увеличим все цифры в 100 раз. Итак, нам потребуется взвесить на весах  $(36 \text{ г} \cdot 100) = 3600 \text{ г}$ , или 3,6 кг, крепкой (безводной) серной кислоты и отмерить  $(64 \text{ г} \cdot 100) = 6400 \text{ г}$ , или 6,4 л, дистиллированной воды.

Осторожно смешаем серную кислоту с водой (происходит сильный разогрев). Получим 10 кг 36%-го раствора серной кислоты, который после охлаждения можно заливать в аккумулятор.

Водитель, который не очень усердно изучал в школе химию, может легко ошибиться, взяв вместо 3,6 кг серной кислоты 3,6 л серной кислоты. В этом случае аккумулятор будет испорчен, потому что количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе окажется намного больше требуемого.

Дело в том, что серная кислота — довольно «тяжелая» жидкость, ее плотность 1,84 кг/л. Можно подсчитать, какой объем займет серная кислота массой 3,6 кг:

1 л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  весит 1,84 кг (плотность серной кислоты)

$x$  л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  весят 3,6 кг

Отсюда  $x = 1 \text{ л} \cdot 3,6 \text{ кг}/1,84 \text{ кг} = 1,956 \text{ л}$  — такой объем (меньше двух литров!) занимает концентрированная кислота весом 3,6 кг.

Массовую долю растворенного вещества называют также *процентной концентрацией* раствора.

**Концентрация** — это относительное количество растворенного вещества в растворе.

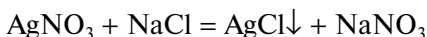
Помимо процентной концентрации, часто удобно пользоваться молярной концентрацией.

**Молярная концентрация  $C$**  — это отношение количества растворенного вещества  $\nu$  (в молях) к объему раствора  $V$  (в литрах).

$$C = \frac{\nu \text{ МОЛЬ}}{V_{\text{л}}}$$

Единица молярной концентрации — моль/л. Зная число молей вещества в 1 л раствора, легко отмерить нужное количество молей для реакции с помощью подходящей мерной посуды.

В качестве примера рассмотрим получение нерастворимого в воде хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ) с помощью реакции обмена:



Кстати, не нужно запоминать, какие соли растворимы, а какие нерастворимы в воде. Для этого существует таблица растворимости (см. приложение 2).

Допустим, в лаборатории имеется раствор  $\text{AgNO}_3$ , концентрация которого 1 моль/л. Это означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль нитрата серебра.

По уравнению реакции на 1 моль  $\text{AgNO}_3$  нужен 1 моль  $\text{NaCl}$ . Следовательно, если мы смешаем одинаковые объемы растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  одинаковой концентрации 1 моль/л, то реакция пройдет до конца и в реакционной колбе окажется только раствор нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) в воде, а на дно сосуда выпадет осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ . При этом исходных соединений в сосуде не останется.

Но как приготовить для реакции нужный раствор  $\text{NaCl}$ ? Для этого существуют специальные мерные колбы (рис. 7.4).

Мерная колба представляет собой сосуд с тонкой шейкой, на которой по стеклу нанесена кольцеобразная метка.

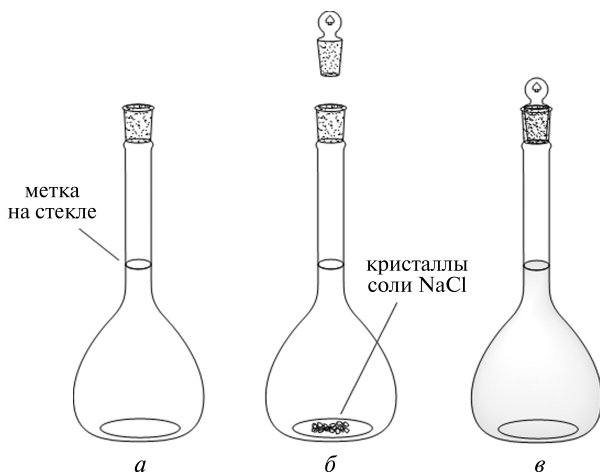


Рис. 7.4. Последовательность приготовления молярного раствора хлорида натрия

Если заполнить мерную колбу жидкостью до метки, то ее объем составит ровно 1 л. Возьмем такую колбу и приступим к приготовлению нужного нам раствора NaCl.

Молекулярный вес NaCl составляет  $(23 + 35,5) = 58,5$ . Следовательно, молярная масса NaCl (масса 1 моль) равна 58,5 г. Взвесим это количество NaCl на весах и поместим кристаллы в мерную колбу. Затем добавим немного воды и растворим кристаллы, покачивая колбу. Когда вся соль растворится, дольем раствор водой до метки. Мерные колбы делают таким образом, что объем раствора достигает точно 1 л, когда водный мениск (уровень воды, слегка изогнутый силами поверхностного натяжения) касается метки своей нижней частью. После этого раствор аккуратно перемешаем.

Молярную концентрацию (или *молярность* растворов) принято обозначать буквой М. Например, раствор концентрации 1 М содержит 1 моль вещества на литр раствора. Такой раствор называют *молярным*. Раствор концентрации 0,1 М содержит 0,1 моля вещества на литр раствора и называется *децимолярным*. Растворы концентрации 0,01 М (или 0,01 моля на литр) иногда называют *сантимолярными*.

Итак, мы приготовили раствор NaCl, концентрация которого составляет 1 моль/л, то есть *одномолярный* или просто *молярный* раствор.

Молярные концентрации в общем виде иногда обозначают следующим образом:

$$C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ моль/л}$$

При смешивании любых *равных* объемов *молярных* растворов AgNO<sub>3</sub> и NaCl всегда будет получаться только раствор NaNO<sub>3</sub> в воде и осадок AgCl, не содержащие примеси ни одного из исходных реагентов. Отфильтровав осадок и промыв его водой, мы получим чистую соль AgCl (она в воде практически не растворяется). Упарив отфильтрованный раствор, мы получим только чистый нитрат натрия NaNO<sub>3</sub>. Это неудивительно, потому что, смешивая равные объемы растворов, мы берем одинаковое количество *молей* (или частей моля) реагирующих веществ. В них содержится одинаковое количество молекул AgNO<sub>3</sub> и NaCl, которые реагируют между собой без остатка.

Если бы мы взяли не молярные, а, например, 10%-е растворы AgNO<sub>3</sub> и NaCl (одинаковые объемы), то в них бы содержалось *разное* число молекул этих веществ и одна из этих солей не израсходовалась бы полностью и осталась в растворе. Какая же из двух солей оказалась бы в избытке? Та, число *молей* которой больше. Это будет NaCl — соль с меньшим молекулярным весом, поскольку в одинаковой массе солей число более легких молекул (и молей) NaCl оказывается бóльшим.

Каждый способ выражения концентрации раствора удобен в зависимости от цели, которую преследует химик или технолог. Процентные концентрации более удобны в технике, медицине, экологии. Молярные концентрации чаще встречаются в лабораторной практике.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Галогены → 17. Распознавание растворов хлорида натрия, бромида натрия и иодида калия.

### Задачи к главе 7

**7.17.** Имеется одинаковое количество (граммов) цинка и натрия. Из какого металла можно получить больше водорода? Приведите уравнения реакций и обоснуйте ответ.

**7.18.** Перед стартом ракеты в баки для окислителя залили 32 т жидкого кислорода. Сколько тонн жидкого водорода необходимо залить в баки для горючего?

**7.19.** Однажды Юху понадобился для опытов медный порошок. Со вздохом взяв напильник, Юх принялся пилить медный пруток, собирая опилки на лист бумаги. Внезапно в голову ему пришла идея использовать для дела водород и кислород. Баллоны с этими газами в лаборатории нашлись. Юх взял толстую стеклянную трубку, две пробки, шланги для подвода газов и газовую горелку для нагревания. Через некоторое время медный пруток без всякого напильника был превращен в отличный, очень мелкий медный порошок. Какими реакциями воспользовался Юх? Напишите уравнения этих реакций.

**7.20.** В замкнутом сосуде находится смесь из 10 мл водорода и 10 мл кислорода. Какой газ и в каком объеме (при н. у.) останется в сосуде после взрыва и охлаждения смеси?

**7.21.** Сколько воды будет затрачено на поглощение 224 л газообразного  $\text{SO}_3$  (при н. у.), если в опыте получают концентрированную (т. е. неразбавленную) серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

**7.22.** Сколько граммов поваренной соли получится, если выпарить 50 г ее 10%-го раствора?

**7.23.** Концентрированные растворы обычно тяжелее воды. Например, плотность 50%-го раствора  $\text{NaOH}$  составляет  $1,53 \text{ г/см}^3$ . Какой объем занимают 100 г такого раствора? Сколько граммов  $\text{NaOH}$  растворено в этом объеме?

**7.24.** Всем известная настойка иода представляет собой 5%-й раствор иода в спирте. Сколько кристаллического иода и сколько спирта необходимо взять для приготовления 10 г настойки иода?



**7.25\*.** Юху для опыта понадобился 40%-й раствор КОН. Он рас­судил так: «Если к 10%-му раствору прибавить 30%-й, то получится как раз 40%-й раствор», после чего тщательно взвесил одинаковые массы 10%-го и 30%-го растворов и смешал их. К большому разо­чарованию, полученный раствор имел совсем не такую плотность, какая была указана для него в справочнике. Работу пришлось пере­дельвать. Раствор какой концентрации (%) получил Юх?

**7.26.** Какова масса (в граммах) бромида натрия NaBr, взятого в количестве 0,5 моль?

**7.27.** Сколько граммов  $KNO_3$  необходимо взять для приготовления 1 л раствора с концентрацией 0,5 моль/л (0,5 М)?

**7.28.** Сколько мл 100%-й серной кислоты  $H_2SO_4$  плот­ностью 1,84 г/мл необходимо взять для приготовления 250 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,1 М?

**7.29.** Концентрация некоторого вещества в растворе составляет 0,5 моль/л. Каково число частиц растворенно­го вещества в 1 л раствора?

**7.30\*.** Смешали 1 л 1 М раствора серной кислоты и 1 л 3 М раствора серной кислоты. Какова молярная концентрация по­лученного раствора серной кислоты?

**7.31\*.** Какова молярная концентрация 50%-го раствора NaOH? Плотность такого раствора составляет 1,53 г/см<sup>3</sup>.

**7.32\*.** Какова молярная и процентная концентрация чистой воды, если ее рассматривать как раствор вещества  $H_2O$  в воде?

**7.33\*.** Смешали раствор концентрации  $C_{HBr} = 0,1$  моль/л с таким же объемом раствора концентрации  $C_{KOH} = 0,1$  моль/л. Полученный раствор содержал только одно растворенное веще­ство — бромистый калий (KBr). Затем смешали одинаковые по весу порции 10%-х растворов HBr и KOH. На этот раз полученный раствор содержал два растворенных вещества. Какие вещества находились в полученном растворе?

**7.34\* (НГУ).** К 200 мл 1 М раствора хлорида кальция с плот­ностью 1,10 г/мл добавили 70 г кристаллогидрата состава  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ . Рассчитайте процентное содержание хлорида каль­ция в полученном растворе.

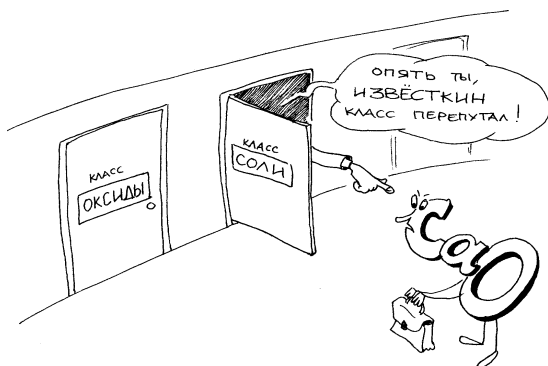
**7.35\* (НГУ).** Как приготовить 200 г 5%-го раствора хлористо­го кальция исходя из кристаллогидрата состава  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ?

## Глава 8

# ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### § 8.1. Первоначальные сведения о классах соединений. Оксиды, кислоты, основания, соли

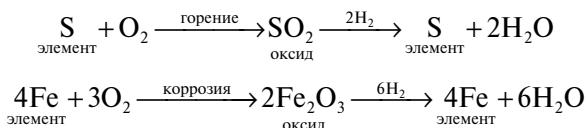
Классификация облегчает изучение веществ, поэтому вещества похожего состава объединяют в *классы*. Вещества, относящиеся к какому-либо одному классу, обязательно обладают какими-то общими, похожими химическими свойствами. Например, в главе 5 мы дали определение *оксидам* как веществам, состоящим из атомов двух элементов, один из которых — кислород.



Вспомним формулы оксидов из главы 5:

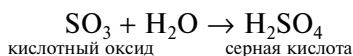
$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
оксид серы (IV)	оксид серы (VI)	оксид углерода (IV)	оксид кальция	оксид железа (III)

Формулы оксидов похожи друг на друга тем, что каждая включает только два элемента, один из которых — обязательно кислород. Есть у них и общие химические свойства. Например, все оксиды могут быть получены при взаимодействии элементов с кислородом. И наоборот, из любого оксида можно получить элемент в чистом виде с помощью реакции этого оксида с водородом или другим восстановителем.



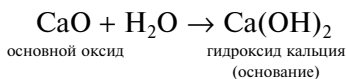
Помимо общих свойств, у соединений одного класса могут наблюдаться и различия в химическом поведении. Например, есть оксиды *кислотные* и оксиды *основные*.

*Кислотные оксиды* способны превращаться в *кислоты*.



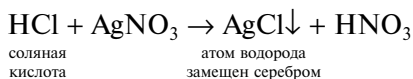
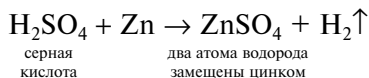
Кислотные оксиды образуются (за редким исключением) из *неметаллов*.

*Основные оксиды* способны превращаться в *основания*. Они образованы *металлами*.



Образующиеся из оксидов кислоты и основания являются самостоятельными классами соединений. Давайте выясним, что объединяет между собой кислоты и что — основания.

Важнейшее общее свойство *кислот* заключается в том, что они способны *предоставлять свои ионы водорода* для реакций с другими веществами:



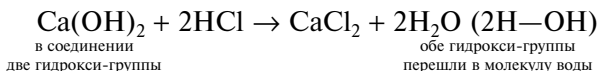
Таким образом, молекула любой кислоты состоит из атомов водорода и оставшейся части молекулы, которая называется *кислотным остатком*:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная кислота ( $\text{SO}_4^{2-}$  — кислотный остаток),  
 $\text{HCl}$  — соляная кислота ( $\text{Cl}^-$  — кислотный остаток),  
 $\text{HNO}_3$  — азотная кислота ( $\text{NO}_3^-$  — кислотный остаток).

Рядом с кислотным остатком указан его электрический заряд. Кислотный остаток может выступать в химических реакциях как самостоятельная частица.

***Кислотные остатки могут переходить без изменений из одного соединения в другое.***

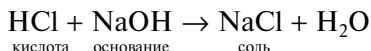
Важнейшим общим свойством *оснований* является следующее: для реакций с другими соединениями они могут предоставлять свои *гидроксигруппы* (группы  $\text{OH}^-$ ). Эти группы ведут себя в реакциях оснований как отдельные частицы и могут без изменений переходить в новое соединение.

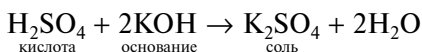
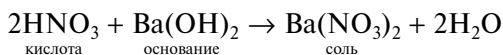


***Гидроксигруппы могут переходить без изменений из одного соединения в другое.***

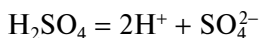
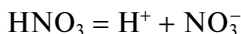
Чтобы подчеркнуть роль гидроксигрупп в свойствах оснований, их формулы пишут не так, как формулы кислот. Например:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (но не  $\text{H}_2\text{CaO}_2$ ).

Когда кислоты и основания реагируют между собой, получают *соли* — еще один важнейший класс соединений:

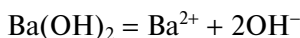




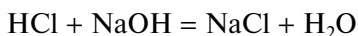
Результат этих реакций объясняется следующим образом. В растворе кислоты распадаются на ионы  $\text{H}^+$  и ионы кислотных остатков:



Основания в растворе распадаются с образованием ионов  $\text{OH}^-$  и катионов различных металлов:



Когда сливают вместе растворы кислоты и основания, ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  охотно объединяются в прочную молекулу воды  $\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{HOH}$ ):

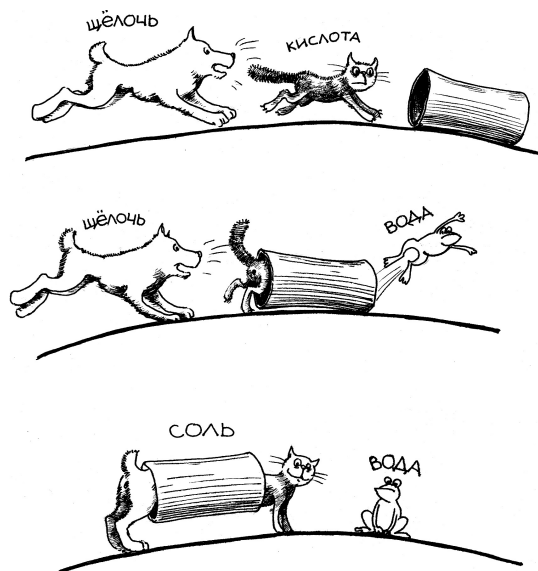


или:



Если такой раствор выпарить, гидраты ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  разрушаются и образуется кристаллическая соль  $\text{NaCl}$ . Заметим, что кристалл любой соли состоит, как правило, из ионов какого-нибудь металла и ионов кислотного остатка. Примеры самых разных солей мы только что видели:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba(NO}_3)_2$ .

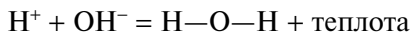
Соли получают и в других реакциях. Однако любую соль можно получить в реакции между определенной кислотой и определенным основанием. Реакции между кислотами и основаниями называются реакциями *нейтрализации*. Они являются всего лишь разновидностью реакций



обмена, однако из-за своей важности имеют собственное название, которое очень характерно. Действительно, «жгучая» кислота и «едкое» основание *нейтрализуют* друг друга. В результате получается раствор соли в воде (не «жгучий» и не «едкий»).

***Реакция обмена между кислотой и основанием, в результате которой образуется соль и вода, называется реакцией нейтрализации.***

Реакции нейтрализации всегда протекают с выделением энергии, потому что ионы  $\text{H}^+$  из кислоты и ионы  $\text{OH}^-$  из основания соединяются в прочное соединение — воду.



В быту солью называют обычно только поваренную соль  $\text{NaCl}$ . Но и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — тоже соли. Существует большое количество солей. Всех их объединяет общее свойство: каждая соль состоит из атомов (ионов) металла и кислотного остатка.

## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Теория электролитической диссоциации → Ионные реакции в растворах → 3. Реакция нейтрализации.

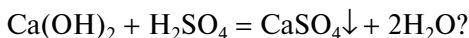
## Задачи

**8.1.** Напишите реакции следующих оксидов с водой: BaO, Li<sub>2</sub>O, SeO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**8.2.** Какие соли образуются в реакциях нейтрализации:



**8.3.** Сколько граммов соли CaSO<sub>4</sub> получится в реакции нейтрализации 7,4 г гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub> избытком серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по уравнению:



**8.4.** Сколько граммов концентрированной серной кислоты необходимо взять для нейтрализации водного раствора, содержащего 4 г NaOH?

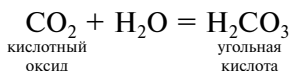
**8.5.** Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении к оксиду кальция CaO водного раствора соляной кислоты HCl. Какая соль образуется в этой реакции?

## § 8.2. Оксиды и их классификация

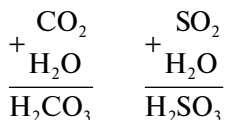
Как мы уже знаем, оксиды бывают кислотные и основные. Это деление положено в основу их классификации.

Большинство кислотных оксидов хорошо реагирует с водой, давая кислоту. Например, кислый вкус минеральной

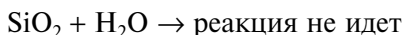
или просто газированной воды объясняется образованием угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  из кислотного оксида  $\text{CO}_2$ :



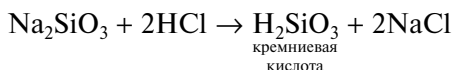
В простейших случаях формулу образующейся кислоты легко получить из формулы кислотного оксида простым сложением. Например:



Однако не все кислотные оксиды растворяются в воде, поэтому не все могут непосредственно с ней реагировать. Зато все кислотные оксиды реагируют с *основаниями*. При этом получается сразу *соль*. Например:



Полученную соль кремниевой кислоты можно превратить в саму кремниевую кислоту добавлением другой кислоты:



Таким образом, *кислотному оксиду* всегда соответствует определенная *кислота*:

$\text{CO}_2$  (оксид углерода) —  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (угольная кислота);

$\text{SO}_3$  (оксид серы VI) —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (серная кислота);

$\text{SiO}_2$  (оксид кремния) —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (кремниевая кислота).

Поскольку реакция с основаниями является *общей* для *всех* кислотных оксидов, им можно дать такое определение:

***Оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды, называются кислотными оксидами.***



Кислотные оксиды, как мы видим, образованы в основном неметаллами. Вам следует запомнить только два оксида металлов, которые также являются кислотными. Это оксиды хрома и марганца, в которых металлы имеют *наибольшую* из всех возможных степень окисления:

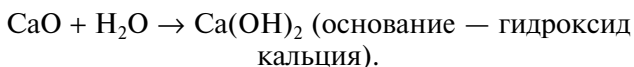
$\text{CrO}_3$  (оксид хрома VI) —  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (хромовая кислота);

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  (оксид марганца VII) —  $\text{HMnO}_4$  (марганцовая кислота).

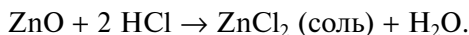
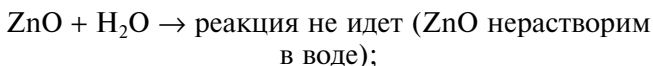
*Оснóвные оксиды* образуются только металлами. Некоторые из них легко реагируют с водой, давая соответствующее основание:



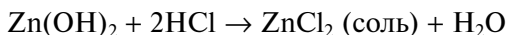
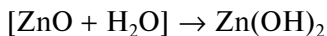
Еще один пример — хорошо известная нам реакция получения гашеной извести из оксида кальция и воды.



Существует, однако, большое количество нерастворимых оснóвных оксидов. Их относят именно к оснóвным оксидам благодаря реакциям с *кислотами*:



Последняя реакция аналогична реакции *нейтрализации* между кислотой (HCl) и гидроксидом цинка  $\text{Zn(OH)}_2$ , который мог бы получаться из ZnO, если бы оксид цинка растворялся в воде:



Каждому оснóвному оксиду соответствует определенное основание:

$\text{MgO}$  (оксид магния) —  $\text{Mg(OH)}_2$  (гидроксид магния);

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (оксид железа III) —  $\text{Fe(OH)}_3$  (гидроксид железа III);

$\text{Na}_2\text{O}$  (оксид натрия) —  $\text{NaOH}$  (гидроксид натрия).

Таким образом, общее свойство основных оксидов заключается в способности реагировать с кислотами с образованием соли и воды.

***Оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды, называются основными оксидами.***

Оксиды хрома и марганца, в которых металл имеет низшую степень окисления, являются обыкновенными основными оксидами (как и оксиды всех остальных металлов). Вот какие гидроксиды им соответствуют:

$\text{CrO}$  (оксид хрома II) —  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  (гидроксид хрома II);

$\text{MnO}$  (оксид марганца II) —  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (гидроксид марганца II).

Соединения хрома (II) крайне неустойчивы и быстро переходят в соединения хрома (III). С применением многих интересных оксидов мы уже познакомились в главе 6 «Кислород».

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Химические свойства воды → 1. Взаимодействие кислотных оксидов с водой.

б) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Химические свойства воды → 3. Взаимодействие основных оксидов с водой.

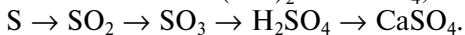
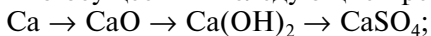
### **Задачи**

**8.6.** Исходя из Периодической таблицы, напишите формулы оксидов следующих элементов: калия, бария, железа (II), хрома (III), хлора (VII), кремния (IV). Подчеркните формулы кислотных оксидов.

**8.7\*.** Исходя из Периодической таблицы напишите формулы оксидов следующих элементов: германия Ge (одну формулу),

селена Se (две формулы), фосфора P (две формулы), бора B (одну формулу), бериллия Be (одну формулу).

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



**8.9.** Какой объем газообразного оксида серы (VI) при н. у. потребуется для нейтрализации раствора, получившегося при растворении 56 г CaO в воде?

### § 8.3. Кислоты. Классификация кислот.

#### Химические свойства

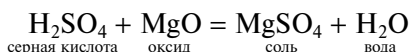
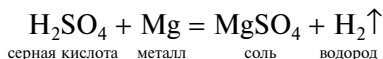
Слова «кислота» и «кислый» не зря имеют общий корень. Растворы всех кислот на вкус кислые. Это не означает, что раствор любой кислоты можно пробовать на язык — среди них встречаются очень едкие и даже ядовитые. Но такие кислоты, как уксусная (содержится в столовом уксусе), яблочная, лимонная, аскорбиновая (витамин С), щавелевая и некоторые другие (эти кислоты содержатся в растениях), знакомы вам именно своим кислым вкусом.

В этом параграфе мы рассмотрим только важнейшие неорганические кислоты, то есть такие, которые не синтезируются живыми организмами, но играют большую роль в химии и химической промышленности.

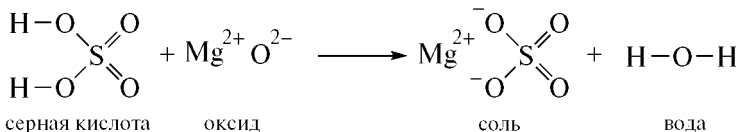
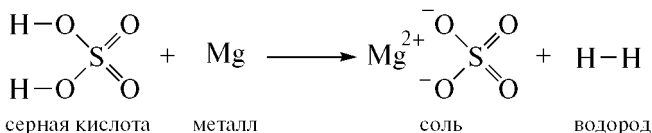
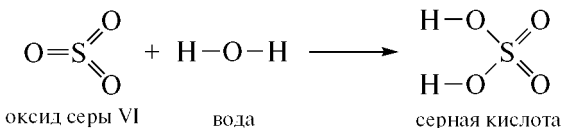
Все кислоты, независимо от их происхождения, объединяет общее свойство — они содержат реакционноспособные атомы водорода. В связи с этим кислотам можно дать следующее определение:

***Кислота — это сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода и кислотный остаток.***

Свойства кислот определяются тем, что они способны заменять в своих молекулах атомы водорода на атомы металлов. Например:



Давайте на примере серной кислоты рассмотрим ее образование из кислотного оксида  $\text{SO}_3$ , а затем реакцию серной кислоты с магнием. Валентности всех элементов, участвующих в реакции, нам известны, поэтому напомним соединения в виде структурных формул:



Эти примеры позволяют легко проследить связь между кислотным оксидом  $\text{SO}_3$ , кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и солью  $\text{MgSO}_4$ . Одно «рождается» из другого, причем атом серы и атомы кислорода переходят из соединения одного класса (кислотный оксид) в соединения других классов (кислота, соль).

Кислоты классифицируют по таким признакам: а) по наличию или отсутствию кислорода в молекуле и б) по числу атомов водорода.

По первому признаку кислоты делятся на *кислородсодержащие* и *бескислородные* (табл. 8.1).

По количеству атомов водорода, способных замещаться на металл, все кислоты делятся на *одноосновные* (с одним атомом водорода), *двухосновные* (с двумя атомами H) и *трехосновные* (с тремя атомами H), как показано в табл. 8.2:

Термин «одноосновная кислота» возник потому, что для нейтрализации одной молекулы такой кислоты требуется одно осно-

Таблица 8.1

**Классификация кислот по составу**

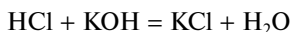
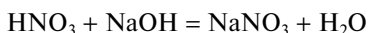
Кислородсодержащие кислоты	Бескислородные кислоты
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> сернистая кислота HNO <sub>3</sub> азотная кислота H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> фосфорная кислота H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> угольная кислота H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> кремниевая кислота	HF фтороводородная кислота HCl хлороводородная (соляная) кислота HBr бромоводородная кислота HI иодоводородная кислота H <sub>2</sub> S сероводородная кислота

Таблица 8.2

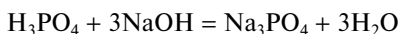
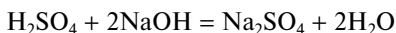
**Классификация кислот по числу атомов водорода**

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

вание, то есть одна молекула какого-либо простейшего основания типа NaOH или KOH:



Двухосновная кислота требует для своей нейтрализации уже два основания, а трехосновная — три основания:



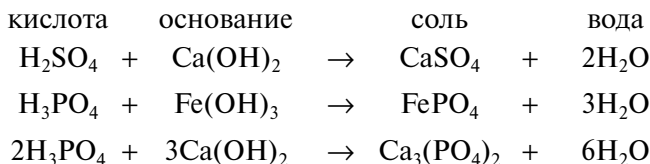
Рассмотрим важнейшие химические свойства кислот.

1. **Действие растворов кислот на индикаторы.** Практически все кислоты (кроме кремниевой) хорошо растворимы в воде. Растворы кислот в воде изменяют окраску специальных веществ — *индикаторов*. По окраске индикаторов определяют присутствие кислоты. Индикатор *лакмус* окра-

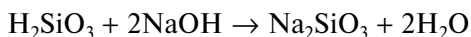
шивается растворами *кислот* в *красный* цвет, индикатор *метиловый оранжевый* — тоже в *красный* цвет.

Индикаторы представляют собой вещества сложного строения. В растворах оснований и в нейтральных растворах они имеют иную окраску, чем в растворах кислот. Об индикаторах мы подробнее расскажем в параграфе 8.5.

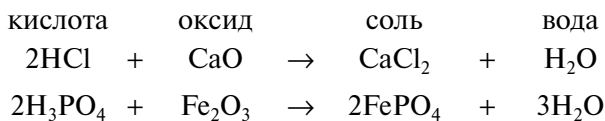
**2. Взаимодействие кислот с основаниями.** Эта реакция, как вы уже знаете, называется реакцией нейтрализации. Кислота реагирует с основанием с образованием соли, в которой всегда в неизменном виде обнаруживается кислотный остаток. Вторым продуктом реакции нейтрализации обязательно является вода. Например:



Для реакций нейтрализации достаточно, чтобы хотя бы одно из реагирующих веществ было растворимо в воде. Поскольку практически все кислоты растворимы в воде, они вступают в реакции нейтрализации не только с растворимыми, но и с нерастворимыми основаниями. Исключением является кремниевая кислота, которая плохо растворима в воде и поэтому может реагировать только с растворимыми основаниями — такими как NaOH и KOH:



**3. Взаимодействие кислот с основными оксидами.** Поскольку основные оксиды — ближайшие родственники оснований — с ними кислоты также вступают в реакции нейтрализации:



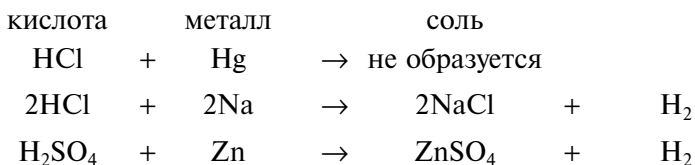
Как и в случае реакций с основаниями, с основными оксидами кислоты образуют соль и воду. Соль содержит

кислотный остаток той кислоты, которая использовалась в реакции нейтрализации.

Например, фосфорную кислоту используют для очистки железа от ржавчины (оксидов железа). Фосфорная кислота, убирая с поверхности металла его оксид, с самим железом реагирует очень медленно. Оксид железа превращается в растворимую соль  $\text{FePO}_4$ , которую смывают водой вместе с остатками кислоты.

**4. Взаимодействие кислот с металлами.** Как мы видим из предыдущего примера, для взаимодействия кислот с металлом должны выполняться некоторые условия (в отличие от реакций кислот с основаниями и основными оксидами, которые идут практически всегда).

Во-первых, металл должен быть достаточно активным (реакционноспособным) по отношению к кислотам. Такие металлы как золото, серебро, ртуть и некоторые другие с кислотами не реагируют. Другие металлы (натрий, кальций, цинк), напротив, реагируют очень активно с выделением газообразного водорода и большого количества тепла.



По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в *ряд активности металлов* (табл. 8.3). Слева находятся наиболее активные металлы, справа — неактивные. Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами.

Таблица 8.3

**Ряд активности металлов**

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

Таблица 8.4

**Классификация кислот на сильные и слабые кислоты**

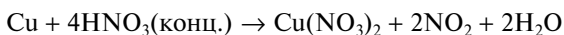
Сильные кислоты	Слабые кислоты
HI иодоводородная	HF фтороводородная
HBr бромоводородная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> фосфорная
HCl хлороводородная	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> сернистая
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> серная	H <sub>2</sub> S сероводородная
HNO <sub>3</sub> азотная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> угольная
	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> кремниевая

Во-вторых, кислота должна быть достаточно *сильной*. Под силой кислоты понимают ее способность отдавать ионы водорода H<sup>+</sup>. Например, кислоты растений (яблочная, лимонная, щавелевая и т. д.) являются *слабыми* кислотами и очень медленно реагируют с такими металлами, как цинк, хром, железо, никель, олово, свинец (хотя с основаниями и оксидами металлов эти кислоты способны реагировать).

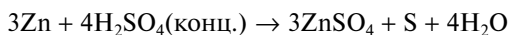
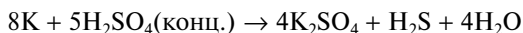
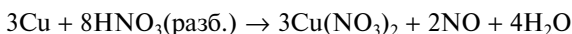
С другой стороны, такие *сильные* кислоты, как серная или соляная (хлороводородная), способны реагировать со всеми металлами из левой части таблицы 8.3.

В связи с этим существует еще одна классификация кислот — по силе. В таблице 8.4 в каждой из колонок сила кислот уменьшается сверху вниз.

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







Есть металлы, которые реагируют с *разбавленными* кислотами, но не реагируют с концентрированными (т.е. *безводными*) кислотами — серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы — Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие — при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных. Это обстоятельство используют в промышленности. Например, концентрированную серную кислоту хранят и перевозят в железных бочках.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Водород. Кислоты → Свойства кислот → 1. Взаимодействие кислот с металлами.

б) ... → Водород. Кислоты → Свойства кислот → 2. Взаимодействие оксидов металлов (основных оксидов) с кислотами.

в) ... → Водород. Кислоты → Свойства кислот → 4. Реакция обмена между оксидом меди (II) и серной кислотой.

г) ... → Водород. Кислоты → Свойства кислот → 3. Действие кислот на индикаторы.

### Задачи

**8.10.** Напишите реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, в результате которых получаются следующие соли:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

**8.11.** Сколько  $P_2O_5$  необходимо для получения 392 кг фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ ?

**8.12\* (ФМШ).** При растворении в  $H_2SO_4$  10,48 г смеси оксидов  $CuO$  и  $ZnO$  образовалось 20,88 г смеси безводных сульфатов  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$ . Определите состав взятой смеси.

**8.13\*.** Напишите формулы водородных соединений пяти элементов главной подгруппы VI группы. Все они в той или иной мере являются кислотами. Исходя из закономерностей Периодической таблицы расположите эти кислоты в ряд от самой слабой до самой сильной кислоты.

## **§ 8.4. Основания. Свойства и классификация оснований. Щелочи**

Если вещество содержит гидрокси-группы (ОН), которые могут отщепляться (подобно отдельному атому) в реакциях с другими веществами, то такое вещество является основанием. Существует много оснований, которые состоят из атома какого-либо металла и присоединенных к нему гидрокси-групп. Например:

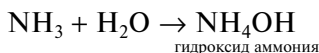
$NaOH$	гидроксид натрия,
$KOH$	гидроксид калия,
$Ca(OH)_2$	гидроксид кальция,
$Fe(OH)_3$	гидроксид железа (III),
$Ba(OH)_2$	гидроксид бария.

Гидрокси-группы одновалентны, поэтому формулу основания легко составить по валентности металла. К химическому символу металла надо приписать столько гидрокси-групп, какова валентность металла. Большинство оснований — ионные соединения.

***Основаниями называются вещества, в которых атомы металла связаны с гидрокси-группами.***

Существует также основание, в котором гидрокси-группа присоединена не к металлу, а к иону  $NH_4^+$  (катиону аммония). Это основание называется гидроксидом аммония и имеет формулу  $NH_4OH$ . Гидроксид аммония обра-

зается в реакции присоединения воды к аммиаку, когда аммиак растворяют в воде:



Основания бывают растворимыми и нерастворимыми. Растворимые основания называются *щелочами*. Растворы щелочей скользкие на ощупь («мыльные») и довольно едкие. Они разъедают кожу, ткани, бумагу, очень опасны (как и кислоты) при попадании в глаза. Поэтому при работе со щелочами и кислотами необходимо пользоваться защитными очками.

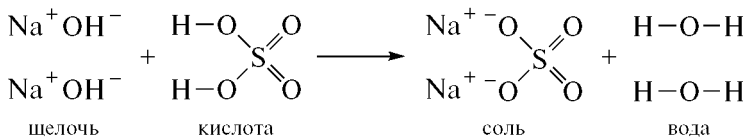
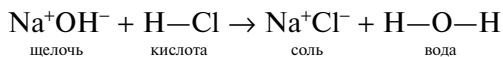
Если раствор щелочи все-таки попал в лицо, необходимо промыть глаза большим количеством воды, а затем разбавленным раствором слабой кислоты (например, уксусной). Этот способ медицинской помощи основан на уже известной нам реакции *нейтрализации*.



Лишь небольшую часть всех оснований называют щелочами. Это, например, KOH — гидроксид калия (едкое кали), NaOH — гидроксид натрия (едкий натр), LiOH — гидроксид лития, Ca(OH)<sub>2</sub> — гидроксид кальция (его раствор называется известковой водой), Ba(OH)<sub>2</sub> — гидроксид бария. Большинство других оснований в воде нерастворимы, и щелочами их не называют.

***Щелочами называются растворимые в воде сильные основания.***

Рассмотрим еще раз типичные реакции нейтрализации между щелочью и кислотой при помощи структурных формул:



Такая схема наглядно показывает различие между кислотами и основаниями: кислоты склонны отщеплять атомы водорода, а основания — гидроксо-группы. В реакцию нейтрализации с кислотами вступают любые основания, а не обязательно только щелочи.

Разные основания имеют разную способность отщеплять гидроксо-группы, поэтому их, подобно кислотам, подразделяют на *сильные* и *слабые* основания (таблица 8.5). Сильные основания в водных растворах склонны легко отдавать свои гидроксо-группы, а слабые — нет.

Не следует путать силу основания и его растворимость. Например, гидроксид кальция — сильное основание, хотя его растворимость в воде невелика. В данном случае сильным основанием (щелочью) мы называем ту часть гидроксида кальция, которая растворена в воде.

Сила основания важна в реакциях со слабыми кислотами. Слабое основание и слабая кислота реагируют лишь в незначительной степени. Напротив, сильное основание легче реагирует с любой кислотой независимо от ее силы.

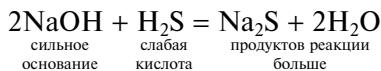
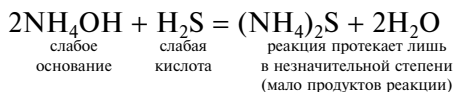
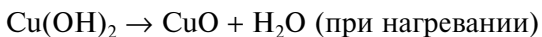


Таблица 8.5

### Классификация оснований по силе

Сильные основания	Слабые основания
NaOH гидроксид натрия (едкий натр)	Mg(OH) <sub>2</sub> гидроксид магния
KOH гидроксид калия (едкое кали)	Fe(OH) <sub>2</sub> гидроксид железа (II)
LiOH гидроксид лития	Zn(OH) <sub>2</sub> гидроксид цинка
Ba(OH) <sub>2</sub> гидроксид бария	NH <sub>4</sub> OH гидроксид аммония
Ca(OH) <sub>2</sub> гидроксид кальция (гашеная известь)	Fe(OH) <sub>3</sub> гидроксид железа (III) и т. д. (большинство гидроксидов металлов)

Еще одно важное химическое свойство оснований — способность разлагаться при нагревании на воду и основной оксид.



Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус — в синий цвет, фенолфталеин — в малиновый цвет. Индикатор метиловый оранжевый (или метилоранж) в растворах щелочей имеет желтый цвет. Подробнее об индикаторах можно прочитать в следующем параграфе.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Основания → 3. Получение нерастворимых оснований.

б) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Основания → 5. Химические свойства нерастворимых оснований.

в) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Основания → 1. Действие щелочей на индикаторы.

г) ... → Подгруппа азота → Азот, аммиак → 8. Растворение аммиака в воде.

## **§ 8.5\*. Индикаторы в реакциях нейтрализации.**

### **Титрование**

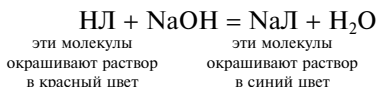
Индикаторы — специальные вещества, которые используют для определения кислоты или основания. Дело в том, что в кислой или щелочной среде индикаторы меняют цвет. Цвета различных индикаторов в растворах кислот и щелочей приведены в таблице 8.6. С их помощью определяют кислотность или щелочность раствора. Для проявления окраски достаточно добавить в

## Окраска индикаторов в растворах щелочей и кислот

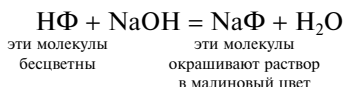
Название индикатора:	Цвет индикатора в растворах:		
	в кислых	в нейтральных	в щелочных
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бледно-розовый	малиновый
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый

исследуемый раствор всего лишь 1—2 капли 0,1%-го раствора индикатора.

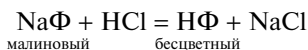
Индикаторы можно условно считать слабыми кислотами, соли которых в растворе имеют иную окраску, чем сами «кислоты». Эта окраска не зависит от иона металла, входящего в состав соли. Например, запишем формулу лакмуса в виде «кислоты» НЛ (здесь Н — атом водорода, а Л — часть молекулы лакмуса, имеющей сложное строение). В растворах изменение окраски лакмуса происходит в результате реакции нейтрализации:



А вот как изменяет окраску растворов индикатор фенолфталеин НФ:



Если после появления малиновой окраски в щелочной раствор фенолфталеина добавить избыток какой-нибудь кислоты, то произойдет обратная реакция и раствор вновь станет бесцветным:



В опыте в конце параграфа показывается, как такой индикаторный переход (изменение цвета раствора) происходит при нейтрализации раствора NaOH уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Изменение окраски происходит резко — цвет меняется сразу же, как только в растворе не останется NaOH. На этом явлении основано определение неизвестной концентрации раствора

какого-нибудь основания или кислоты с помощью добавления раствора кислоты или основания *известной* концентрации. Такой способ называется *титрованием*.

Титрование проводится с помощью бюретки — стеклянной трубки с краником, на которую нанесены деления с точностью до 0,1 мл. В бюретку наливают раствор кислоты или щелочи точно известной концентрации (рис. 8.1).

Допустим, надо определить концентрацию раствора NaOH. Точно отмеренный объем этого раствора наливают в колбу для титрования, добавляют индикатор (рис. 8.1, *а*) и по каплям приливают из бюретки раствор кислоты, концентрация которого известна. С помощью бюретки точно измеряется объем кислоты, необходимый для полной нейтрализации раствора — в этот момент окраска раствора исчезает (рис. 8.1, *б*). Поскольку точно известна концентрация кислоты, взятой для титрования, не составляет труда рассчитать и концентрацию щелочи.

Рассмотрим конкретный пример. Пусть имеется раствор NaOH неизвестной концентрации. С помощью мерной пипетки 10,0 мл этого раствора поместим в колбу для титрования. После этого в колбу добавим немного дистиллированной воды — количество молей NaOH, попавших в колбу, от этого не изменится. Далее добавим 1—2 капли раствора фенолфталеина — раствор щелочи окрасился в малиновый цвет.

Допустим, малиновый раствор титровали из бюретки с помощью 0,1 М раствора соляной кислоты HCl. Окраска раствора

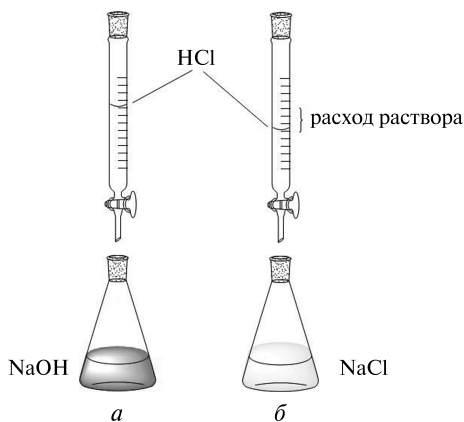
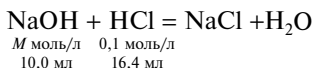


Рис. 8.1. Титрование: *а* — раствор окрашен в малиновый цвет, *б* — раствор бесцветный (индикатор — фенолфталеин)

исчезла, когда из бюретки вылилось 16,4 мл кислоты. Какова молярная концентрация раствора NaOH?

Напишем уравнение реакции нейтрализации:



Поскольку реакция идет «моль к молю», мы можем число молей, необходимых для завершения реакции, записать следующим образом (здесь  $M$  — молярная концентрация растворов):

$$M_{\text{NaOH}} \cdot \text{мл}_{\text{NaOH}} = M_{\text{HCl}} \cdot \text{мл}_{\text{HCl}}$$

или

$$M_{\text{NaOH}} \cdot 10,0 \text{ мл} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 16,4 \text{ мл.}$$

Отсюда:  $M_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 16,4 / 10,0 = 0,164$  моль/л.

Итак, концентрация исследуемого раствора NaOH составляет 0,164 моль/л.

Разумеется, точно так же можно титровать и раствор кислоты неизвестной концентрации специально приготовленным раствором щелочи, концентрация которого нам известна.

Раствор для титрования, концентрация которого известна заранее, иногда называют стандартным раствором. Его объем обозначают  $v_{\text{ст}}$ . Взятый для титрования объем раствора неизвестной концентрации можно обозначить  $v_x$ . В общем случае для титрования одноосновных кислот и оснований справедлива формула:

$$M_{\text{ст}} \cdot v_{\text{ст}} = M_x \cdot v_x,$$

где  $M_{\text{ст}}$  и  $M_x$  — молярные концентрации стандартного и исследуемого растворов.

Титрование — распространенная процедура в химической лаборатории.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Органическая химия. Видеопыты → ...

... → Карбоновые кислоты, эфиры, жиры → Взаимодействие уксусной кислоты с раствором щелочи.



## Задачи

**8.14.** Какой объем раствора NaOH концентрации 0,1 моль/л потребуется для нейтрализации 20,0 мл раствора HCl концентрации 0,5 моль/л?

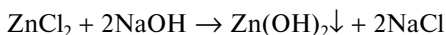
**8.15.** Для титрования приготовили раствор, в литре которого растворено 40,0 г NaOH. На титрование 10,0 мл раствора HBr неизвестной концентрации потребовалось 1,6 мл приготовленного раствора щелочи. Какова молярная концентрация раствора HBr?

**8.16.** Для определения концентрации раствора HCl взяли 2,0 мл этого раствора и титровали его стандартным 0,5 М раствором KOH. На титрование израсходовалось 11,2 мл стандартного раствора. Какова концентрация раствора HCl?

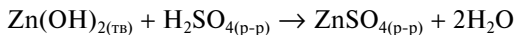
**8.17.** Предельно допустимая концентрация (ПДК) газообразного HCl в воздухе для человека составляет 5 мг/м<sup>3</sup>. В цехе завода по производству хлороводорода пропустили 100 м<sup>3</sup> воздуха через 10 л воды. Из полученного раствора отбрали 10 мл и титровали стандартным 0,01 М раствором KOH. На титрование израсходовалось точно 1,15 мл стандартного раствора KOH. Сколько миллиграммов газообразного HCl приходится на 1 м<sup>3</sup> воздуха в цехе?

## § 8.6\*. Амфотерные основания

Гидроксид цинка Zn(OH)<sub>2</sub> является малорастворимым основанием. Его можно получить, действуя щелочью на какую-нибудь растворимую соль цинка, при этом Zn(OH)<sub>2</sub> выпадает в осадок:



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



Если же вместо кислоты к осадку гидроксида цинка добавить избыток щелочи, то он также *растворяется*, чего не происходит с другими гидроксидами. Почему Zn(OH)<sub>2</sub> растворяется в щелочи?

Это явление объясняется тем, что в присутствии избытка сильного основания гидроксид цинка способен отдавать атомы водорода, подобно кислоте (знак  $\equiv$  означает тождество, одинаковость):

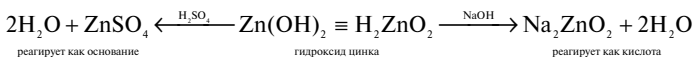


Происходит реакция нейтрализации наподобие той, которая могла бы произойти между NaOH и кислотой. Эта кислота (цинковая кислота  $\text{H}_2\text{ZnO}_2$ ) и гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  являются одним и тем же соединением! Сокращенная (но не структурная) формула этого соединения может быть записана двумя способами:

$\text{Zn(OH)}_2 \equiv \text{H}_2\text{ZnO}_2$  — это две сокращенные формулы;

$\text{H—O—Zn—O—H}$  — единственная структурная формула.

Поскольку прочность связей  $\text{H—O}$  и  $\text{O—Zn}$  сравнимы между собой, гидроксид цинка способен быть как основанием в присутствии кислоты, так и кислотой в присутствии основания:



Данное свойство гидроксидов называется *амфотерностью*.

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

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

Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в теории химической связи.

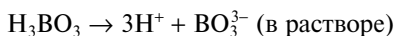
Можно заметить, что амфотерные свойства проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Как известно, неметаллы обладают большей электроотрицательностью (по сравнению с металлами), поэтому их связь с кислородом носит ковалентный характер и отличается значительной прочностью.

Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные (из-за низкой электроотрицательности металлов). Такие связи часто менее прочны, чем ковалентные (вспомните ионные и атомные кристаллы).

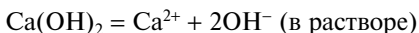
Рассмотрим структурные формулы трех разных соединений: гидроксида бора, гидроксида алюминия и гидроксида кальция.



Первый из них имеет внутри молекулы наиболее «ковалентную» связь бора с кислородом, поскольку бор — более электроотрицательный элемент по сравнению с Al и Ca. Из-за высокой электроотрицательности бору энергетически выгоднее входить в состав отрицательно заряженной частицы, то есть кислотного остатка:



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

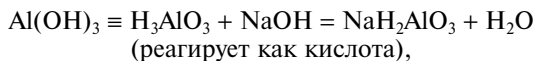
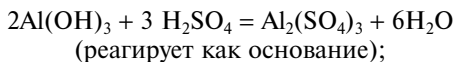


В связи с этим в структурных формулах пунктирными линиями отмечены связи, разрыв которых энергетически более выгоден.

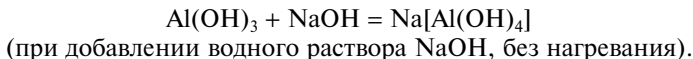
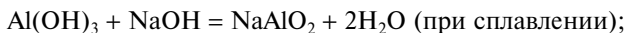


Структурные формулы показывают, что соединение  $B(OH)_3$  будет легче отдавать ионы водорода, чем ионы гидроксида, то есть является кислотой и по традиции должно быть записано сокращенной формулой  $H_3BO_3$ . Напротив,  $Ca(OH)_2$  — типичное осно-

вание. Гидроксид алюминия, в котором центральный атом имеет промежуточную электроотрицательность, может проявлять как свойства кислоты, так и основания — в зависимости от партнера по реакции нейтрализации. Это наблюдается в действительности:



причем если реакцию проводить при нагревании, то соль  $\text{NaH}_2\text{AlO}_3$  теряет одну молекулу воды и образуется алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ . В растворе алюминат натрия, наоборот, легко присоединяет две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и существует в виде соли  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Итак, когда  $\text{Al}(\text{OH})_3$  реагирует как кислота, могут получаться следующие соли:



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

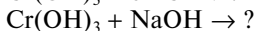
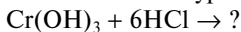
### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Основания → 2. Получение и химические свойства амфотерных оснований.

### Задачи

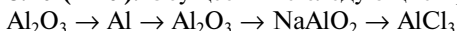
**8.18.** Закончите уравнения реакций:



**8.19 (ФМШ).** Напишите уравнения реакций, описывающие следующие химические превращения:

- а)  $\text{ZnCl}_2 + \text{KOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$   
б)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$   
в)  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$   
г)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$

**8.20 (НГУ).** Осуществите следующие превращения:



**8.21 (НГУ).** Из порошкообразной смеси, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Fe, Al и  $\text{BaSO}_4$ , выделите химическим путем все соединения в чистом виде. Напишите уравнения реакций и последовательность их проведения (опишите технологию всей работы).

**8.22 (НГУ).** В трех разных пробирках без этикеток находятся растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . С помощью только одного химического реагента установите, какое соединение находится в каждой пробирке.

## § 8.7. Соли. Названия и классификация солей

В предыдущих параграфах этой главы вы постоянно встречались с реакциями, в которых образуются соли.

*Солями называются вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками.*

Исключением являются соли аммония, в которых с кислотными остатками связаны не атомы металла, а частицы  $\text{NH}_4^+$ . Примеры типичных солей приведены ниже.

- $\text{NaCl}$  — хлорид натрия,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — сульфат натрия,  
 $\text{CaSO}_4$  — сульфат кальция,  
 $\text{CaCl}_2$  — хлорид кальция,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — сульфат аммония.

Формула соли строится с учетом валентностей металла и кислотного остатка. Очень многие соли — ионные соединения, поэтому можно говорить, что в солях связаны между собой ионы металла и ионы кислотных остатков:

- $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  — хлорид натрия  
 $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  — сульфат кальция и т. д.

Таблица 8.6

Построение названий солей<sup>1</sup>

Соль какой кислоты	Кислотный остаток	Валентность остатка	Название солей	Примеры
Азотная $\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	I	нитраты	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ нитрат кальция
Кремниевая $\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{SiO}_3^{2-}$	II	силикаты	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ силикат натрия
Серная $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	II	сульфаты	$\text{PbSO}_4$ сульфат свинца
Угльная $\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	II	карбонаты	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ карбонат натрия
Фосфорная $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$	III	фосфаты	$\text{AlPO}_4$ фосфат алюминия
Бромоводородная $\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	I	бромиды	$\text{NaBr}$ бромид натрия
Иодоводородная $\text{HI}$	$\text{I}^-$	I	йодиды	$\text{KI}$ иодид калия
Сероводородная $\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}$	II	сульфиды	$\text{FeS}$ сульфид железа (II)
Соляная $\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	I	хлориды	$\text{NH}_4\text{Cl}$ хлорид аммония
Фтороводородная $\text{HF}$	$\text{F}^-$	I	фториды	$\text{CaF}_2$ фторид кальция

<sup>1</sup> В верхней части таблицы приведены кислородсодержащие кислотные остатки, в нижней — бескислородные.

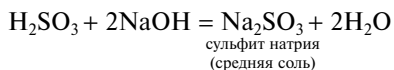
Названия солей составляются из названия кислотного остатка и названия металла. Главным в названии является кислотный остаток. Названия солей в зависимости от кислотного остатка показаны в таблице 8.6.

Из таблицы 8.6 видно, что названия кислородсодержащих солей имеют окончания «ат», а названия бескислородных солей — окончания «ид».

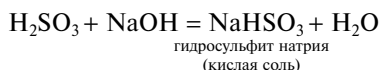
В некоторых случаях для кислородсодержащих солей может использоваться окончание «ит». Например,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  — *сульфит* натрия. Это делается для того, чтобы различать соли серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и сернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) и в других таких же случаях.

Все соли разделяются на *средние*, *кислые* и *основные*. *Средние* соли содержат только атомы металла и кислотного остатка. Например, все соли из таблицы 8.6 являются *средними* солями.

Любую соль можно получить соответствующей реакцией нейтрализации. Например, сульфит натрия образуется в реакции между сернистой кислотой и основанием (едким натром). При этом на 1 моль кислоты требуется взять 2 моля основания:



Если взять только 1 моль основания, то есть меньше, чем требуется для полной нейтрализации, то образуется кислая соль — гидросульфит натрия:



*Кислые* соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

***Кислые соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы водорода.***

Названия кислых солей содержат приставку «гидро» (от слова hydrogenium — водород). Например:

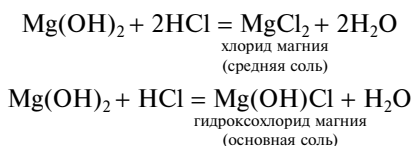
$\text{NaHCO}_3$  — гидрокарбонат натрия,

$\text{K}_2\text{HPO}_4$  — гидрофосфат калия,

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  — дигидрофосфат калия.

*Основные* соли образуются при неполной нейтрализации основания. Названия основных солей образуют с помощью приставки

«гидроксо». Ниже приведен пример, показывающий отличие основных солей от обычных (средних):



**Основные соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксильные группы.**

Основные соли образуются только из многокислотных оснований. Однокислотные основания таких солей образовать не могут.

В таблице 8.6 приведены *международные названия* солей. Однако полезно знать также русские названия и некоторые исторически сложившиеся, традиционные названия солей, имеющих важное значение (таблица 8.7).

Например, ни в коем случае нельзя путать *соду*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и *пищевую соду*  $\text{NaHCO}_3$ . Если нечаянно использовать в пищу *соду* вместо *пищевой соды*, можно получить тяжелый химический ожог.

В химии и в технике до сих пор сохраняется много старинных названий. Например, *каустическая сода* — вовсе не соль, а техническое название гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Если обыкновенной содой можно почистить раковину или посуду, то каустическую соду ни при каких обстоятельствах брать в руки или использовать в быту нельзя!

Эти простые знания могут пригодиться в жизни — мало ли с какими веществами придется столкнуться в будущем.

Строение солей аналогично строению соответствующих кислот и оснований. Ниже приведены структурные формулы типичных средних, кислых и основных солей.

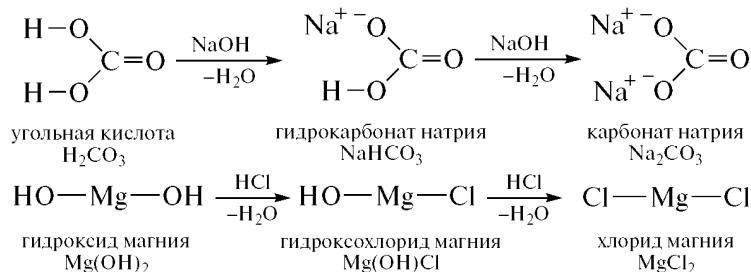




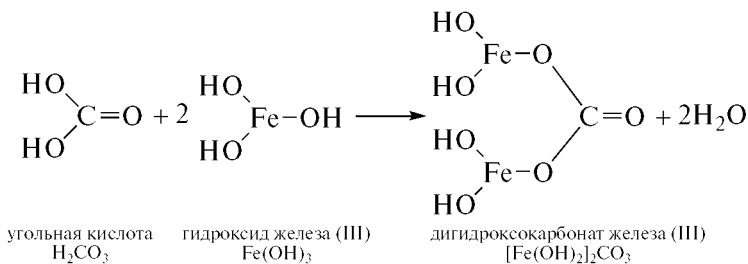
Таблица 8.7

## Международные, русские и традиционные названия некоторых важных солей

Соль	Международное название	Русское название	Традиционное название	Применение
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Карбонат натрия	Натрий углекислый	Сода	В быту — как моющее и чистящее средство
$\text{NaHCO}_3$	Гидрокарбонат натрия	Натрий углекислый кислый	Пищевая сода	Пищевой продукт: выпечка кондитерских изделий
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Карбонат калия	Калий углекислый	Погаш	Применяется в технике
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Сульфат натрия	Натрий сернокислый	Глауберова соль	Лекарственное средство
$\text{MgSO}_4$	Сульфат магния	Магний сернокислый	Английская соль	Лекарственное средство
$\text{KClO}_3$	Хлорат калия	Калий хлорноватоокислый	Бертолетова соль	Применяется в зажигательных смесях для головок спичек

В заключение приведем строение и название основной соли, формула которой, на первый взгляд, выглядит очень сложной:  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{CO}_3$  — дигидрокарбонат железа (III).

На самом деле при рассмотрении структурной формулы такой соли становится ясно, что эта соль — продукт частичной нейтрализации гидроксида железа (III) угольной кислотой:



## Задачи

**8.23.** Закончите уравнения реакций. Определите, какие соли (средние, кислые, основные) получаются при данном мольном соотношении реагентов. Назовите эти соли.

- $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 =$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 =$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HBr} =$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr} =$

**8.24.** Напишите уравнения реакций нейтрализации, в которых получаются следующие соли:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Назовите эти соли.

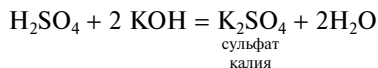
**8.25\*** (ФМШ). К раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавили раствор  $\text{NaOH}$ . Образовалось 3,6 г гидросульфата натрия  $\text{NaHSO}_4$  и 2,84 г сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Определите, сколько было в растворе серной кислоты и сколько прибавлено едкого натра (в граммах).

**8.26\*** (ФМШ). К раствору, содержащему 1,96 г фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , прибавили раствор, содержащий 2,8 г гидроксида калия  $\text{KOH}$ . Какие соли и в каком количестве образовались в результате реакции нейтрализации?

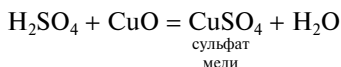
## § 8.8\*. Соли. Получение и химические свойства

Рассмотрим важнейшие способы получения солей.

**1. Реакция нейтрализации.** Этот способ уже неоднократно встречался в предыдущих параграфах. Растворы кислоты и основания смешивают (осторожно!) в нужном молярном соотношении. После выпаривания воды получают кристаллическую соль. Например:

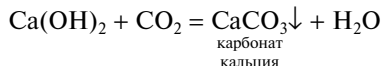


**2. Реакция кислот с основными оксидами.** Этот способ получения солей упоминался в параграфе 8.3. Фактически это вариант реакции нейтрализации. Например:



Оксид меди — нерастворимый черный порошок, а водный сульфат меди — растворимая соль голубого цвета. По появлению голубой окраски в растворе можно наблюдать за протеканием реакции (посмотрите опыт «а» в конце параграфа).

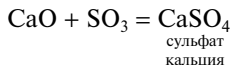
**3. Реакция оснований с кислотными оксидами** (см. параграф 8.2). Это также вариант реакции нейтрализации:



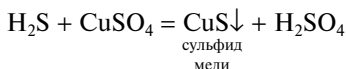
Если пропускать в раствор избыток  $\text{CO}_2$ , то получается избыток угольной кислоты и нерастворимый карбонат кальция превращается в растворимую кислую соль — гидрокарбонат кальция  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  (посмотрите опыт «б» в конце параграфа):



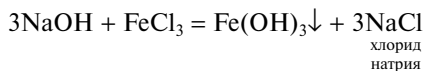
**4. Реакция основных и кислотных оксидов между собой:**



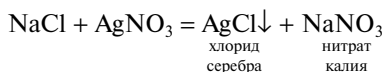
**5. Реакция кислот с солями.** Этот способ подходит, например, в том случае, если образуется нерастворимая соль, выпадающая в осадок (посмотрите реакцию в опыте «в» в конце параграфа):



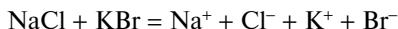
**6. Реакция оснований с солями.** Для таких реакций подходят только щелочи (растворимые основания). В этих реакциях образуется другое основание и другая соль. Важно, чтобы новое основание не было щелочью и не могло реагировать с образующейся солью. Например:



**7. Реакция двух различных солей.** Реакцию удастся провести только в том случае, если хотя бы одна из образующихся солей нерастворима и выпадает в осадок (посмотрите опыт «Г» в конце параграфа):

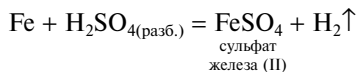


Выпавшую в осадок соль отфильтровывают, а оставшийся раствор упаривают и получают другую соль. Если же обе образующиеся соли хорошо растворимы в воде, то реакции не происходит: в растворе существуют лишь ионы, не взаимодействующие между собой:

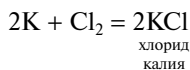


Если такой раствор упарить, то мы получим *смесь* солей NaCl, KBr, NaBr и KCl, но чистые соли в таких реакциях получить не удастся.

**8. Реакция металлов с кислотами.** В способах 1—7 мы имели дело с реакциями обмена (только способ 4 — реакция соединения). Но соли образуются и в окислительно-восстановительных реакциях. Например, металлы, расположенные левее водорода в ряду активности металлов (таблица 8.3), вытесняют из кислот водород и сами соединяются с ними, образуя соли:

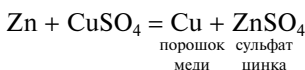


**9. Реакция металлов с неметаллами.** Эта реакция внешне может напоминать горение. Металл «сгорает» в токе неметалла, образуя мельчайшие кристаллы соли, которые выглядят как белый «дым» (опыт «д» в конце параграфа):



**10. Реакция металлов с солями.** Более активные металлы, расположенные в ряду активности *левее*, способны вытеснить менее

активные (расположенные *правее*) металлы из их солей (посмотрите опыт «е»):



Теперь рассмотрим **химические свойства солей**.

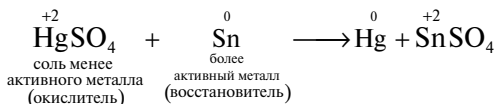
Наиболее распространенные реакции солей — реакции обмена и окислительно-восстановительные реакции. Сначала рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций.

### 1. Окислительно-восстановительные реакции солей.

Поскольку соли состоят из ионов металла и кислотного остатка, их окислительно-восстановительные реакции условно можно разбить на две группы: реакции за счет иона металла и реакции за счет кислотного остатка, если в этом кислотном остатке какой-либо атом способен менять степень окисления.

#### а) Реакции за счет иона металла.

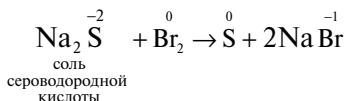
Поскольку в солях содержится ион металла в положительной степени окисления, они могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, где ион металла играет роль окислителя. Восстановителем чаще всего служит какой-нибудь другой (более активный) металл. Приведем пример:

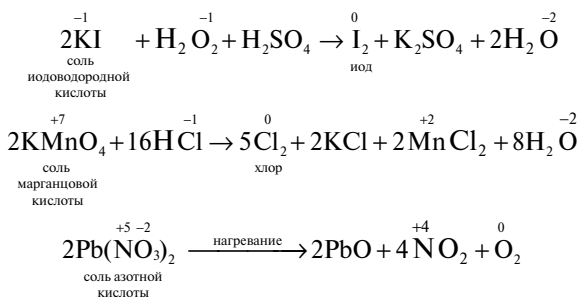


Принято говорить, что более активные металлы способны *вытеснять* другие металлы из их солей. Металлы, находящиеся в ряду активности *левее*, являются более активными. Нетрудно заметить, что это те же реакции металлов с солями (см. пункт 10 предыдущего раздела).

#### б) Реакции за счет кислотного остатка.

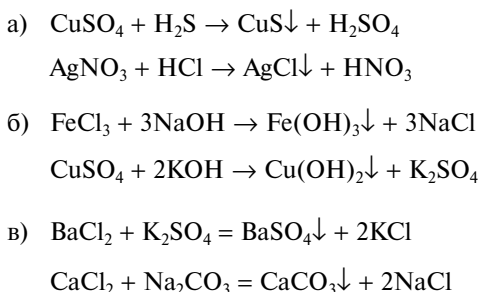
В кислотных остатках часто имеются атомы, способные изменять степень окисления. Отсюда — многочисленные окислительно-восстановительные реакции солей с такими кислотными остатками. Например:





## 2. Обменные реакции солей.

Такие реакции могут происходить в растворах, когда соли реагируют: а) с кислотами, б) с щелочами, в) с другими солями. Например:



Некоторые из этих реакций уже встречались в опытах «в» и «г» (см. конец параграфа). Образование нерастворимого  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в реакции со щелочью можно посмотреть в опыте «ж».

Во всех случаях один из продуктов обменной реакции обязательно должен покидать реакционную смесь в виде осадка или газообразного вещества. Либо должно получаться соединение, не распадающееся в растворе на ионы. Если эти условия не выполняются, то при смешивании реагентов в лучшем случае образуется смесь не реагирующих между собой ионов (реакция не идет).

## Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Водород. Кислоты → Свойства кислот → 4. Реакция обмена между оксидом меди (II) и серной кислотой.

б) ... → Подгруппа углерода → Угольная кислота и ее соли → 1. Взаимопревращение карбонатов и гидрокарбонатов.

в) ... → Подгруппа кислорода → Сера и ее соединения → 5. Получение сероводорода и изучение его свойств.

г) ... → Галогены → 12. Качественные реакции на хлорид-, бромид-, и иодид-ионы.

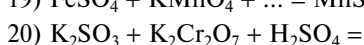
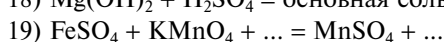
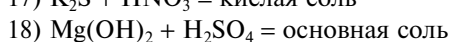
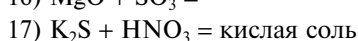
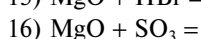
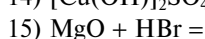
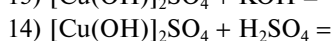
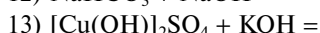
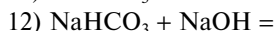
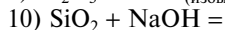
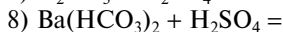
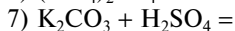
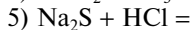
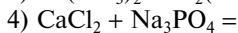
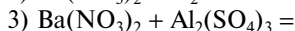
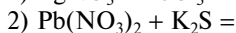
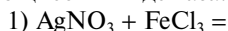
д) ... → Галогены → 6. Взаимодействие хлора с калием.

е) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Соли → 2. Взаимодействие металлов с солями.

ж) ... → Растворы. Вода. Основания. Соли → Основания → 3. Получение нерастворимых оснований.

## Задачи

**8.27 (ФМШ).** Продолжите уравнения реакций и уравняйте их. Стрелками укажите продукты, выпадающие в осадок или выделяющиеся в виде газа.



## § 8.9. Связь между классами неорганических соединений

Давайте представим известные нам классы соединений в виде единой схемы (звездочками помечены классы, которые рассматривались только на втором уровне этой главы):



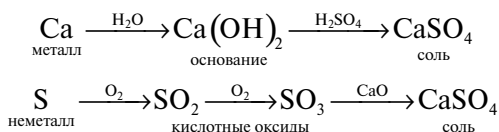
Деление веществ на классы достаточно условно. Например, мы знаем, что кислоты подразделяются на одно-, двух- и трехосновные, но их обычно не выделяют в отдельные классы соединений. Точно так же не являются отдельными классами сильные и слабые кислоты. Это же справедливо и для оснований.

Между классами существует важная связь, которую называют *генетической* («генезис» по-гречески обозначает «происхождение»). Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов.

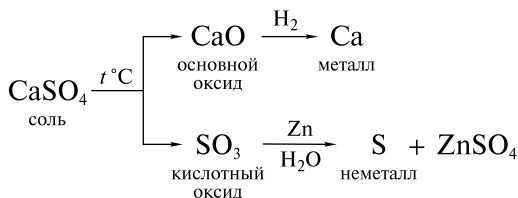
Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой — неметаллами.

Например, сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  можно получить либо из металла кальция, либо другим путем — из неметалла серы:





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



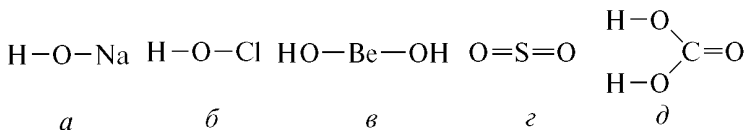
Одновременно существуют и другие пути взаимопревращений соединений разных классов. Таким образом, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

### Задачи к главе 8

**8.28.** К какому классу (или классам) относятся перечисленные соединения:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ? С какими из них будет реагировать концентрированная серная кислота? Напишите уравнения реакций.

**8.29.** Если хранить щелочи (например,  $\text{NaOH}$ ) в неплотно закрытых банках, то с ними постепенно происходят изменения, связанные с контактом этих веществ с углекислым газом  $\text{CO}_2$ . Напишите уравнения происходящих реакций.

**8.30.** Ниже приведены структурные формулы пяти веществ. К каким классам соединений относятся эти вещества? Напишите реакции между веществами (а) и (г); между веществами (а) и (б); между веществами (а) и (д).



**8.31.** Напишите уравнения получения оксидов нагреванием следующих веществ: а)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

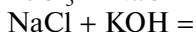
**8.32.** Нарисуйте структурную формулу сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**8.33.** В результате реакции между растворами двух солей образовался осадок хлорида серебра, а в растворе остался только нитрат калия. Между какими солями произошла реакция?

**8.34.** Из двух приведенных ниже уравнений реакций продолжить можно только одно. Какое? Что образуется?



**8.35.** Из двух приведенных ниже реакций идет только одна. Какая? Напишите уравнение реакции.



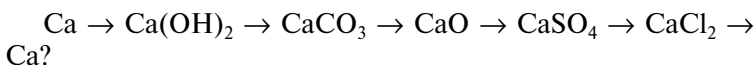
**8.36\*.** На титрование 5,0 мл раствора соляной кислоты неизвестной концентрации израсходовано 10,0 мл 0,1 М раствора NaOH. Какова концентрация соляной кислоты?

**8.37\*.** К раствору, содержащему 1 моль серной кислоты, прибавили 1 моль гидроксида натрия, а затем раствор досуха выпарили. Какая соль при этом выделилась? Какова ее масса?

**8.38\* (ФМШ).** Через раствор, содержащий 3,2 г гидроксида натрия, пропустили 1,568 л  $\text{CO}_2$ . Какие соли и в каком количестве образовались?

**8.39.** Однажды Юх проводил эксперименты по измерению электропроводности растворов разных солей. На его лабораторном столе стояли химические стаканы с растворами  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{AgNO}_3$ . На каждом стакане была аккуратно приклеена этикетка. Как вы помните, в лаборатории жил попугай, клетка которого запиралась не очень хорошо. Когда Юх, поглощенный экспериментом, оглянулся на подозрительный шорох, он с ужасом обнаружил, что попугай, грубо нарушая правила техники безопасности, пытается пить из стакана с раствором  $\text{BaCl}_2$ . Зная, что все растворимые соли бария чрезвычайно ядовиты, Юх быстро схватил со стола стакан с другой этикеткой и насильно влил раствор в клюв попугая. Попугай был спасен. Стакан с каким раствором был использован для спасения попугая?

**8.40.** Как осуществить следующие превращения:



**8.41\*.** Как осуществить следующие превращения:

Фосфор  $\rightarrow$  хлорид фосфора (V)  $\rightarrow$  хлороводород  $\rightarrow$  хлорид цинка  $\rightarrow$  хлорид серебра?

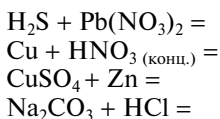
**8.42\* (НГУ).** При взаимодействии хлорида фосфора  $\text{PCl}_5$  с водой образовалось 2,5 моля хлористого водорода. Рассчитайте массу осадка, образующегося при добавлении к полученному раствору избытка  $\text{CaCl}_2$ .

**8.43\* (НГУ).** Напишите уравнения реакций, происходящих при сливании равных объемов следующих растворов:

- а)  $1 \text{ M NH}_3 + 1 \text{ M HCl}$
- б)  $1 \text{ M NaOH} + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- в)  $1 \text{ M NaOH} + 1 \text{ M NaHCO}_3$
- г)  $1 \text{ M MgCl}_2 + 1 \text{ M NaOH}$

Назовите вещества, которые получаются при осторожном испарении воды из этих растворов. К какому классу они относятся? Напишите их структурные формулы.

**8.44\* (НГУ).** Укажите состав конечных продуктов, назовите их и расставьте коэффициенты в следующих уравнениях:



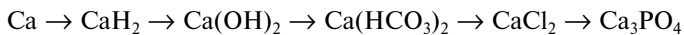
Опишите внешние признаки этих реакций.

**8.45\* (НГУ).** Приведите структурные формулы угольной кислоты и ее солей (с названиями). Напишите уравнения реакций, отражающие свойства угольной кислоты и ее солей. В чем отличие этой кислоты от других минеральных кислот? Укажите не менее трех способов получения солей угольной кислоты. Какие минералы, являющиеся солями угольной кислоты, вы знаете?

**8.46\* (НГУ).** К водному раствору, содержащему 26,4 г сульфата аммония, добавляют избыток гидроксида натрия и нагревают. Выделившийся при этом газ полностью поглощается 100 мл раствора 4 М фосфорной кислоты с плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ . Определите состав образующейся соли и ее концентрацию (масс. %) в полученном растворе.

**8.47\* (НГУ).** После выдерживания цинковой пластинки массой 80 г в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ее масса увеличилась до 94,2 г. Сколько граммов свинца выделилось на пластинке?

**8.48\* (НГУ).** Напишите уравнения реакций следующих превращений:



**8.49\* (НГУ).** Минерал изумруд содержит следующие элементы: Be — 5,0 масс. %, Al — 10,0 масс. %, Si — 31,0 масс. %, которые находятся в нем в виде оксидов. Хром, ответственный за зеленую окраску изумруда, содержится в нем в незначительных количествах, и его можно не принимать в расчет. Напишите химическую формулу изумруда.

## Глава 9

# ТЕРМОХИМИЯ, СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### § 9.1. Тепловой эффект химической реакции.

#### Основные законы термохимии

Раньше мы лишь коротко упоминали о реакциях, идущих с выделением или поглощением тепла (см. § 5.3). Теперь рассмотрим это явление более подробно, уже на количественном уровне.

В каждом веществе запасено определенное количество энергии. С этим свойством веществ мы сталкиваемся уже за завтраком, обедом или ужином, так как продукты питания позволяют нашему организму использовать энергию самых разнообразных химических соединений, содержащихся в пище. В организме эта энергия преобразуется в движение, работу, идет на поддержание постоянной (и довольно высокой!) температуры тела.

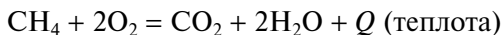
Энергия химических соединений сосредоточена главным образом в химических связях. Чтобы разрушить связь между двумя атомами, требуется *затратить энергию*. Когда химическая связь образуется, энергия *выделяется*.

Вспомним, что атомы не соединились бы между собой, если бы это не вело к «выигрышу» (то есть высвобождению) энергии. Этот выигрыш может быть большим или малым,

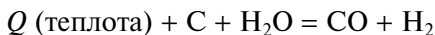
но он обязательно есть при образовании молекул из атомов.

Любая химическая реакция заключается в разрыве одних химических связей и образовании других.

Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии *больше*, чем потребовалось для разрушения «старых» связей в исходных веществах, то избыток энергии высвобождается в виде тепла. Примером могут служить реакции горения. Например, природный газ (метан  $\text{CH}_4$ ) сгорает в кислороде воздуха с выделением большого количества теплоты. Такие реакции называются *экзотермическими* от латинского «экзо» — наружу (имея в виду выделяющуюся энергию):



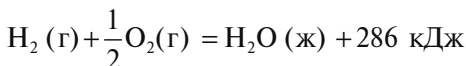
В других случаях на разрушение связей в исходных веществах требуется энергии больше, чем может выделиться при образовании новых связей. Такие реакции происходят только при подводе энергии извне и называются *эндотермическими* (от латинского «эндо» — внутрь). Примером является образование оксида углерода (II)  $\text{CO}$  и водорода  $\text{H}_2$  из угля и воды, которое происходит только при нагревании:



Таким образом, любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии. Чаще всего энергия выделяется или поглощается в виде теплоты, реже — в виде световой или механической энергии (посмотрите опыты (а, б) в конце параграфа). Эту теплоту можно измерить. Результат измерения выражают в килоджоулях (кДж) для одного *моля* реагента или (реже) для моля продукта реакции. Такая величина называется *тепловым эффектом реакции*. Например, тепловой эффект реакции сгорания водорода в кислороде можно выразить любым из двух уравнений:



или

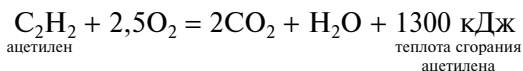


Оба уравнения одинаково правильны, и оба выражают тепловой эффект экзотермической реакции образования воды из водорода и кислорода. Первое — на 1 моль использованного кислорода, а второе — на 1 моль сгоревшего водорода или на 1 моль образовавшейся воды.

Значки (г), (ж) обозначают газообразное и жидкое состояние веществ. Встречаются также обозначения (тв) или (к) — твердое, кристаллическое вещество, (водн) — растворенное в воде вещество и т. д.

Обозначение агрегатного состояния вещества имеет важное значение. Например, в реакции сгорания водорода первоначально образуется вода в виде пара (газообразное состояние), при конденсации которого может выделяться еще некоторое количество энергии. Следовательно, для образования воды в виде жидкости измеренный тепловой эффект реакции будет несколько больше, чем для образования только пара, поскольку при конденсации пара выделится еще порция теплоты.

Используется также частный случай теплового эффекта реакции — *теплота сгорания*. Из самого названия видно, что теплота сгорания служит для характеристики вещества, применяемого в качестве топлива. Теплоту сгорания относят к 1 молю вещества, являющегося топливом (восстановителем в реакции окисления), например:



Запасенную в молекулах энергию ( $E$ ) можно отложить на энергетической шкале. В этом случае тепловой эффект реакции ( $\Delta E$ ) можно показать графически (рис. 9.1).

Тепловые эффекты химических реакций нужны для многих технических расчетов. Представьте себя на минуту конструктором мощной ракеты, способной выводить на орбиту космические корабли и другие полезные грузы. Например, такой, как российская ракета «Энергия», двигатели которой работают на сжиженных газах — водороде и кислороде.

Допустим, вам известна работа (в кДж), которую придется затратить для доставки ракеты с грузом с поверхности Земли до орбиты, известна также работа по преодолению сопротивления воздуха и другие затраты энергии во время



*Рис. 9.1.* Графическое изображение теплового эффекта ( $Q = \Delta E$ ): *a* — экзотермической реакции горения водорода; *б* — эндотермической реакции разложения воды под действием электрического тока. Координату реакции (горизонтальную ось графика) можно рассматривать, например, как степень превращения веществ (100 % — полное превращение исходных веществ)

полета. Как рассчитать необходимый запас водорода и кислорода, которые (в сжиженном состоянии) используются в этой ракете в качестве топлива и окислителя?

Без помощи теплового эффекта реакции образования воды из водорода и кислорода сделать это затруднительно. Ведь тепловой эффект — это и есть та самая энергия, которая должна вывести ракету на орбиту. В камерах сгорания ракеты эта теплота превращается в кинетическую энергию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в виде раскаленного газа (пара), который вырывается из сопел и создает реактивную тягу.

В химической промышленности тепловые эффекты нужны для расчета количества теплоты для нагревания реакторов, в которых идут эндотермические реакции. В энергетике с помощью теплоты сгорания топлива рассчитывают выработку тепловой энергии.

Врачи-диетологи используют тепловые эффекты окисления пищевых продуктов в организме для составления правильных рационов питания не только для больных, но и для здоровых людей — спортсменов, работников различных профессий. По традиции для расчетов здесь используют не джоули, а другие энергетические единицы — калории



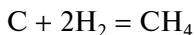
(1 кал = 4,184 Дж). Энергетическое содержание пищи относят к какой-нибудь массе пищевых продуктов: к 1 г, к 100 г или даже к стандартной упаковке продукта. Например, на этикетке баночки со сгущенным молоком можно прочитать такую надпись: «калорийность 320 ккал/100 г».

Уравнения химических реакций, в которых вместе с реагентами и продуктами записан и тепловой эффект реакции, называются *термохимическими уравнениями*.

Особенность термохимических уравнений заключается в том, что при работе с ними можно переносить формулы веществ и величины тепловых эффектов из одной части уравнения в другую. С обычными уравнениями химических реакций так поступать, как правило, нельзя.

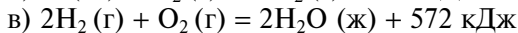
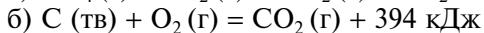
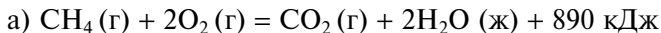
Допускается также почленное сложение и вычитание термохимических уравнений. Это бывает нужно для определения тепловых эффектов реакций, которые трудно или невозможно измерить в опыте.

Приведем пример. В лаборатории чрезвычайно трудно осуществить «в чистом виде» реакцию получения метана  $\text{CH}_4$  путем прямого соединения углерода с водородом:

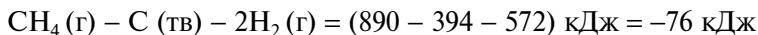


Но можно многое узнать об этой реакции с помощью вычислений. Например, выяснить, будет эта реакция *экзо*- или *эндотермической*, и даже количественно рассчитать величину теплового эффекта.

Известны тепловые эффекты реакций горения метана, углерода и водорода (эти реакции идут легко):



Вычтем два последних уравнения (б) и (в) из уравнения (а). Левые части уравнений будем вычитать из левой, правые — из правой. При этом сократятся все молекулы  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Получим:



Это уравнение выглядит несколько непривычно. Умножим обе части уравнения на  $(-1)$  и перенесем  $\text{CH}_4$  в правую

часть с обратным знаком. Получим нужное нам уравнение образования метана из угля и водорода:



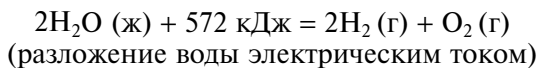
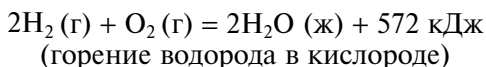
Итак, наши расчеты показали, что тепловой эффект образования метана из углерода и водорода составляет 76 кДж (на моль метана), причем этот процесс должен быть экзотермическим (энергия в этой реакции будет выделяться).

Обратите внимание, что почленно складывать, вычитать и сокращать в термохимических уравнениях можно только вещества, находящиеся в одинаковых агрегатных состояниях, иначе мы ошибемся в определении теплового эффекта на величину теплоты перехода из одного агрегатного состояния в другое.

Раздел химии, занимающийся изучением превращения энергии в химических реакциях, называется *термохимией*. Существует два важнейших закона термохимии. Первый из них, закон Лавуазье—Лапласа, формулируется следующим образом:

***Тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.***

Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества. Например:



Закон Лавуазье—Лапласа является следствием закона сохранения энергии.

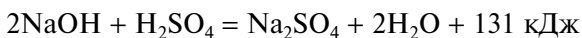
Второй закон термохимии был сформулирован в 1840 году российским академиком Г.И. Гессом:

***Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.***

Это означает, что общий тепловой эффект ряда последовательных реакций будет таким же, как и у любого другого ряда реакций, если в начале и в конце этих рядов одни и те же исходные и конечные вещества.

Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  можно получить двумя путями из едкого натра  $\text{NaOH}$ . Один путь включает только одну стадию, а вот второй — две стадии, с промежуточным получением кислой соли  $\text{NaHSO}_4$ :

Первый путь (одностадийный):



Второй путь (двухстадийный):

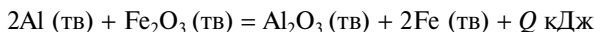


Согласно закону Гесса, тепловой эффект получения сульфата натрия из  $\text{NaOH}$  не зависит от способа получения. Действительно, складывая тепловые эффекты двух последовательных реакций в способе (2) мы получаем тот же тепловой эффект, что и для способа (1):  $65 \text{ кДж} + 69 \text{ кДж} = 131 \text{ кДж}$ . Кстати, почленное сложение двух последних уравнений дает первое уравнение реакции.

Именно эти два основных закона термохимии придают термохимическим уравнениям некоторое сходство с математическими, когда в уравнениях реакций можно переносить члены из одной части в другую, почленно складывать, вычитать и сокращать формулы химических соединений. При этом необходимо учитывать коэффициенты в уравнениях реакций и не забывать о том, что складываемые, вычитаемые или сокращаемые молекулы вещества должны находиться в одинаковом агрегатном состоянии.

Кому-то из вас интересно узнать, как экспериментально можно измерить тепловой эффект какой-нибудь химической реакции. Рассмотрим на примере экзотермической реакции между металлическим алюминием и оксидом железа. Для этой цели используют специальный прибор — калориметр. Представьте себе большую «кастрюлю», обернутую теплоизолирующим материалом, чтобы тепло не могло проникать сквозь стенки ни внутрь, ни наружу. Крышка прибора тоже теплоизолирована. В калориметр

помещают лед и воду. Через некоторое время внутри прибора устанавливается постоянная температура:  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Воду можно выливать из калориметра через специальный кран, а взвешенный на весах лед добавлять, подняв крышку. Поместим в калориметр «бомбу» — герметичный сосуд, содержащий 5,40 г алюминиевой стружки и 15,97 г оксида железа (III):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Внутрь «бомбы» проведены провода, чтобы можно было с помощью электрической искры инициировать реакцию:



Допустим, что к моменту начала реакции в калориметре находится 8,000 кг льда и 8,000 кг жидкой воды. После окончания реакции и остывания «бомбы» до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  мы установили, что в калориметре находится 8,254 кг жидкой воды (и, соответственно, 7,746 кг льда). Таким образом, расплавилось 0,254 кг льда, теплота плавления которого составляет 335 Дж/г (или 335 кДж/кг). Следовательно, в реакции выделилось  $(0,254 \text{ кг}) \cdot (335 \text{ кДж/кг}) = 85,1 \text{ кДж}$  теплоты. Поскольку для эксперимента мы взяли ровно 0,2 моля Al и 0,1 моля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (посчитайте сами и убедитесь, что число молей пропорционально коэффициентам в уравнении

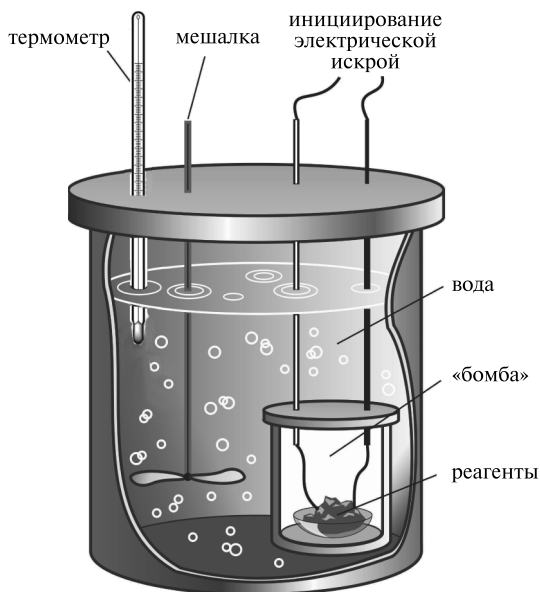


Рис. 9.2. Устройство водяного калориметра

реакции), то тепловой эффект исследуемой реакции в данных условиях составляет 851 кДж (реакция экзотермическая). Смесь алюминия с оксидами железа называется термитом. Вы можете посмотреть, как «горит» термит (опыт (а) в конце параграфа).

Чаще используют не ледяные калориметры, а более удобные — наполненные водой (рис 9.2). В этом случае о количестве выделенной теплоты судят по повышению температуры жидкости. Количество теплоты  $Q = mc(t_2 - t_1)$ , где  $m$  — масса воды в калориметре,  $c$  — ее удельная теплоемкость,  $t_1$  — температура воды до начала реакции и  $t_2$  — температура воды по окончании реакции.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

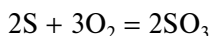
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Металлы → Металлы побочных подгрупп. Железо → б. Получение железа алюминотермией;

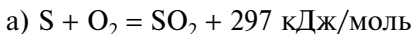
б) ... → Первоначальные химические понятия → Физические и химические явления → б. Выделение света — признак химической реакции (свечение люминола).

### Задачи

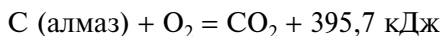
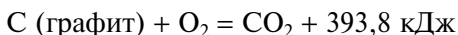
**9.1 (НГУ).** Определите величину теплового эффекта реакции:



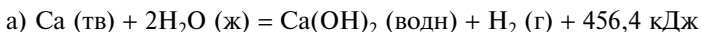
если известны тепловые эффекты реакций

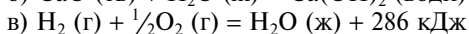
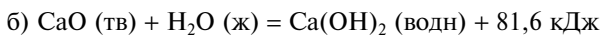


**9.2.** На основании двух термохимических уравнений определите, что устойчивее: алмаз или графит?

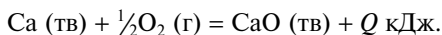


**9.3\* (МГУ).** Даны три уравнения химических реакций:





Определите тепловой эффект реакции:



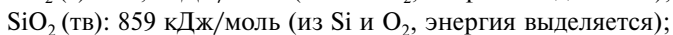
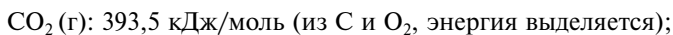
## § 9.2\*. Термохимия (продолжение). Теплота образования вещества из элементов. Стандартная энтальпия образования

В прошлом параграфе мы привели пример вычисления теплового эффекта реакции:



В данном случае 76 кДж — это не просто тепловой эффект данной химической реакции, но еще и *теплота образования метана из элементов*. Действительно, в этой реакции метан  $\text{CH}_4$  образуется именно из составляющих его элементов — углерода и водорода, а не каким-нибудь другим способом.

Известны теплоты образования самых разнообразных веществ из составляющих их элементов. Например:



$\text{NaCl (тв): } 411 \text{ кДж/моль (из моля Na и 0,5 моль Cl}_2, \text{ энергия выделяется) и т. д.}$

Опубликованы обширные таблицы теплот образования веществ. В чем же полезность этих величин? Дело в том, что теплоты образования веществ из элементов чрезвычайно удобны для расчета тепловых эффектов любых реакций, в которых эти вещества могли бы участвовать.

***Теплота любой реакции (даже пока не осуществленной на практике) может быть вычислена как разность между суммой теплот образования всех продуктов и суммой теплот образования всех реагентов в данной реакции.***

Однако здесь необходимо строго соблюдать «правила игры», принятые в термохимии. Например, мы пишем:  $\text{C (тв)}$ , но «твердый» углерод может быть как графитом, так и алмазом! В термохимических измерениях стандартным состоянием углерода считается графит, а не алмаз. Во-вторых, нужно договориться о температуре и давлении, при которых находятся вещества, поскольку

эти параметры могут заметно влиять на величину теплового эффекта. Принято использовать теплоты образования соединений из чистых элементов *в стандартных условиях*. Такие стандартные условия чаще называют *стандартным состоянием* веществ:

**1. Для твердых, жидких и газообразных веществ стандартное состояние определяется как наиболее распространенная форма элемента при 25 °С (298 К) и давлении 1 атмосфера (1 атм).**

**2. Теплота образования чистых элементов по определению равна нулю.**

Например, тепловой эффект реакции взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды ( $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + Q$  кДж) мы назовем *стандартной теплотой образования воды* из элементов при условии, если изначально водород и кислород находились при атмосферном давлении и температуре 25 °С, затем произошла реакция с выделением большого количества теплоты, а затем продукт реакции (вода) вновь был охлажден до 25 °С, отдав все полученное во время реакции тепло в окружающую среду. Этот тепловой эффект, как мы уже знаем, составляет 286 кДж/моль.

Термохимия является частью более обширной науки *термодинамики*. В термодинамике приняты свои термины, к которым читателю надо привыкнуть. Так, тепловой эффект описанной выше реакции получения воды в термодинамике принято называть *энтальпией* ( $\Delta H$ ) образования воды в том случае, если реакция происходит при неизменном давлении (например, в открытом сосуде). Если реакция проводится в замкнутом сосуде и давление в ходе реакции меняется, то тепловой эффект ( $Q$ ) и энтальпия ( $\Delta H$ ) — не совсем одно и то же. Давайте разберемся, зачем понадобилось вводить такое понятие, как энтальпия  $\Delta H$  (наряду с уже привычным нам тепловым эффектом), и чем они отличаются друг от друга.

Дело в том, что наиболее удобным методом измерения тепловых эффектов для химиков долгое время служил способ проведения реакций в «бомбе» — замкнутом металлическом сосуде, который помещают в калориметр (см. рис. 9.2). В конце предыдущего параграфа рассказывалось именно о таком эксперименте (если вы еще не прочитали об этом — вернитесь на один параграф назад). В замкнутом сосуде продукты реакции лишены возможности изменять объем, поэтому они не могут выполнить какую-нибудь *механическую работу*. В этих условиях выделившееся сквозь стенки «бомбы» тепло (назовем его  $\Delta E$ ) — это еще не вся энергия, заключавшаяся в данной реакции. Если давление в реакции возрастает, а «бомба» окажется не очень прочной, то ее просто-напросто разорвет, причем на эту работу будет потрачено еще

какое-то количество энергии, которое мы «не замечаем» в том случае, если «бомба» осталась цела.

Но большинство химических реакций химики проводят не при постоянном объеме (не в «бомбе»), а в открытых сосудах (т. е. при постоянном давлении). Поэтому потребовалась величина, аналогичная  $\Delta E$ , но измеряемая для реакций в открытых сосудах. Именно такая величина называется *энтальпией*.

***Энтальпия — это тепловой эффект реакции, измеренный (или вычисленный) для случая, когда реакция происходит в открытом сосуде (т. е. при неизменном давлении). Обозначается как  $\Delta H$ .***

Когда объем, занимаемый продуктами реакции, отличается от объема, занимаемого реагентами, химическая система может совершить дополнительную работу  $P\Delta V$  (где  $P$  — давление, а  $\Delta V$  — изменение объема). Поэтому  $\Delta H$  и  $\Delta E$  связаны между собой соотношением:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Итак, если реакция проводится не в «бомбе», то энтальпия и тепловой эффект совпадают между собой. Энтальпию называют также «теплосодержанием». Если мы проводим реакцию получения воды в открытом сосуде, то 286 кДж/моль — это «тепло»  $\Delta H$ , содержащееся в водороде и кислороде для случая, когда мы получаем из них воду. Поскольку исходные вещества (водород и кислород) находились в нашем опыте в стандартных условиях (25 °С и давлении 1 атм), а продукт реакции (воду) мы тоже привели к стандартным условиям, мы вправе сказать, что 286 кДж/моль — это *стандартная теплота образования воды* или, что то же, *стандартная энтальпия образования воды*.

Если мы будем получать из тех же элементов не воду, а перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то «теплосодержание» такой химической системы будет иным (187,6 кДж/моль). Во время протекания реакций с образованием 1 моля воды или 1 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$  освобождается разное количество энергии, чего и следовало ожидать. В дальнейшем стандартную теплоту образования веществ мы чаще будем называть именно *стандартной энтальпией образования  $\Delta H$* . Чтобы подчеркнуть справедливость этой величины только для *стандартных* условий, в таблицах её обозначают следующим образом:

$$\Delta H_{298}^\circ$$

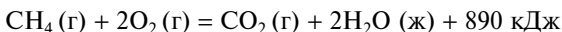
Маленький «нолик» рядом с  $\Delta H$  по традиции символизирует некое стандартное состояние, а цифра 298 напоминает, что значения приведены для веществ при 25 °С (или 298 К). Стандартная энтальпия не обязательно должна быть энтальпией образования



вещества из элементов. Можно получить значение стандартной энтальпии  $\Delta H_{298}^\circ$  для любой химической реакции. Но в нашем случае с получением воды из водорода и кислорода мы получили именно стандартную энтальпию образования воды. Записывается это так:



Откуда взялся знак «минус» перед значением теплового эффекта? Здесь автор со вздохом должен сообщить читателю о еще одной особенности представления теплоты (и энтальпии) в термодинамике. Здесь принято *потерянную* любой системой энергию представлять *со знаком «минус»*. Рассмотрим, например, уже знакомую нам систему из молекул метана и кислорода. В результате экзотермической реакции между ними происходит выделение теплоты:



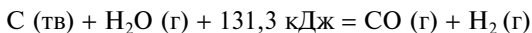
Можно записать эту реакцию и другим уравнением, где выделенная («потерянная») теплота имеет знак «минус»:



По традиции энтальпию этой и других *экзотермических* реакций в термодинамике принято записывать со знаком «минус»:

$$\Delta H_{298}^\circ = -890 \text{ кДж/моль (энергия выделяется)}.$$

Наоборот, если в результате *эндотермической* реакции система *поглотила* энергию, то энтальпия такой эндотермической реакции записывается со знаком «плюс». Например, для уже знакомой нам реакции получения СО и водорода из угля и воды (при нагревании):

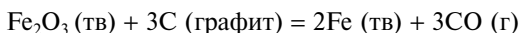


$$\Delta H_{298}^\circ = +131,3 \text{ кДж/моль (энергия поглощается)}$$

К этой особенности термодинамического языка следует просто привыкнуть, хотя на первых порах путаница со знаками может изрядно досажать при решении задач.

Давайте попробуем решить одну и ту же задачу сначала в *термодинамической* шкале (где выделяемая реакцией теплота имеет знак «минус»), а потом в *термохимической* шкале (которой мы пользовались в предыдущем параграфе и где выделяемая реакцией энергия имеет знак «плюс»).

Итак, приведем пример расчета теплового эффекта реакции:



Эта реакция происходит в доменной печи при очень высокой температуре (около 1500 °С). В справочниках, где используется *термодинамическая* шкала, можно найти стандартные теплоты образования Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta H_{298}^{\circ} = -822,1$  кДж/моль) и СО ( $\Delta H_{298}^{\circ} = -110,5$  кДж/моль). Два других вещества из этого уравнения — углерод и железо — являются элементами, то есть их теплота образования по определению равна нулю. Поэтому стандартная теплота рассматриваемой реакции равна:

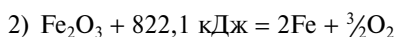
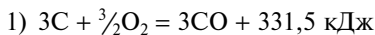
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3 \cdot (-110,5) - (-822,1) = -331,5 + 822,1 = +490,6 \text{ кДж}$$

Итак, реакция восстановления оксида железа (III) углеродом является *эндотермической* ( $\Delta H_{298}^{\circ}$  положительна!), причем на восстановление одного моля Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тремя молями углерода надо было бы затратить 490,6 кДж, если исходные вещества до начала реакции и продукты после окончания реакции находились в стандартных условиях (то есть при комнатной температуре и атмосферном давлении). Не имеет значения, что исходные вещества пришлось сильно нагреть для того, чтобы реакция произошла. Величина  $\Delta H_{298}^{\circ} = +490,6$  кДж отражает «чистый» тепловой эффект эндотермической реакции, в которой реагенты сначала разогревались внешним источником тепла от 25 до 1500 °С, а в конце реакции продукты опять остывали до комнатной температуры, отдав все тепло в окружающую среду. При этом отданного тепла будет меньше, чем пришлось потратить на разогрев, потому что часть тепла поглотилась в реакции.

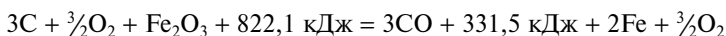
Проведем тот же расчет, используя *термохимическую* шкалу. Допустим, известны теплоты сгорания углерода и железа в кислороде (при неизменном давлении):



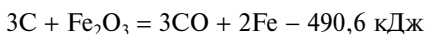
Чтобы получить тепловой эффект интересующей нас реакции, умножим первое уравнение на 3, а второе перепишем в обратном порядке:



Теперь почленно сложим оба уравнения:



После сокращения в обеих частях уравнения кислорода ( $\frac{3}{2}\text{O}_2$ ) и переноса 822,1 кДж в правую часть получим:



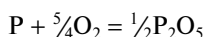
Итак, мы получили тот же самый результат, но уже в *термохимической* шкале. В уравнениях для простоты мы не указывали каждый раз агрегатное состояние веществ, однако предполагали, что оно одинаковое в разных процессах. Кроме того, в начале и в конце каждого опыта реагенты и продукты должны находиться в одинаковых (стандартных) условиях — при комнатной температуре и давлении 1 атм.

Читатель должен сам выбрать способ решения термохимических задач, который ему больше по душе. Однако следует помнить, что в современных задачниках чаще используется термодинамическая шкала.

## Задачи

Приведенные в этом параграфе задачи взяты из книги: Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. 2400 задач по химии для школьников и поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1999. С. 59, 63.

**9.4.** Белый фосфор и черный фосфор — две аллотропные модификации элемента фосфора. Уравнение горения фосфора в кислороде можно представить в виде:



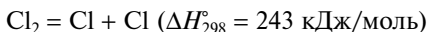
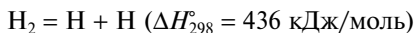
При стандартных условиях теплота сгорания белого фосфора равна 760,1 кДж/моль, а теплота сгорания черного фосфора равна 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

**9.5.** Какие из нижеприведенных реакций являются эндотермическими?

- а)  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 33,5 \text{ кДж/моль}$ .
- б)  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = -46 \text{ кДж/моль}$ .
- в)  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 90 \text{ кДж/моль}$ .
- г)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = -286 \text{ кДж/моль}$ .

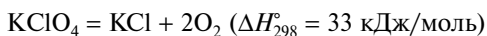
**9.6.** Сколько энергии надо затратить для разложения 9 г воды на водород и кислород в стандартных условиях?

**9.7.** Даны стандартные энтальпии следующих реакций:



Стандартная энтальпия образования HCl составляет  $-92 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитайте энергию связи в молекуле HCl.

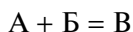
9.8. Исходя из термохимических уравнений реакций



рассчитайте  $\Delta H_{298}^\circ$  для реакции:  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ .

### § 9.3. Почему все возможные химические реакции еще не произошли? Энергия активации. Понятие о скорости химической реакции

Рассмотрим реакцию, которая происходит в замкнутом сосуде между некоторыми газообразными веществами А и В по уравнению:



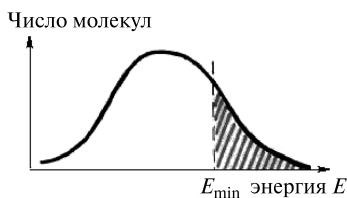
Для того чтобы молекулы А и В прореагировали между собой, они должны сначала столкнуться. Причем столкновение должно быть достаточно энергичным. Энергия, запасенная в молекулах А и В, должна быть больше какой-то определенной величины — иначе они просто отталкиваются друг от друга, не вступая в реакцию. Если же энергия столкновения достаточна, образуется продукт В.

Мерой «энергичности» молекул может служить, например, скорость их движения, которая возрастает с повышением температуры газа. Кстати, тепло или холод мы воспринимаем именно как результат столкновений окружающих нас «быстрых» или «медленных» молекул атмосферы с нашей кожей.

Однако не все молекулы при данной температуре обладают одинаковой энергией и движутся с одинаковой скоростью. Существует распределение молекул по скоростям, а значит, и по энергии.

Только часть молекул движется с очень малой или очень большой скоростью, но большинство — с некоторой средней скоростью (рис. 9.3). Реагировать может только та часть молекул, в которых запасенная энергия выше  $E_{\min}$ , т. е. выше определенного предела для каждой конкретной реакции (эта область заштрихована на рис. 9.3).

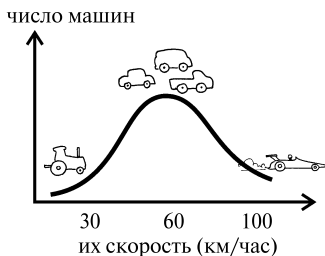
Рис. 9.3. Распределение молекул по энергии при какой-то определенной температуре. Количество таких «активных» молекул примерно пропорционально заштрихованной площади под кривой



Пояснить ситуацию может простой пример, который однажды уже приводился в параграфе 2.7 по другому поводу: по городским улицам движется множество машин, причем только небольшая их часть едет либо с очень маленькой, либо, наоборот, с очень большой скоростью. Основная же масса транспорта движется по городу с какой-то средней (не очень большой и не очень маленькой) скоростью. В реакционном сосуде молекулы тоже распределяются по скоростям (и по энергии) неравномерно. Необходимой для химической реакции энергией обладает только *часть* сталкивающихся молекул.

Расчеты показывают, что в обычных условиях молекулы газа сталкиваются между собой чрезвычайно часто. Однако, как мы видим, далеко не все столкновения молекул А и Б приводят к химической реакции между ними. Значительная часть молекул «ждет» удачного столкновения, чтобы переместиться в закрашенную на рисунке 9.3 область. Такой способ приобретения молекулами энергии называется *термической активацией* молекул. Но этот способ — не единственный. Например, если молекула А только что образовалась в результате какой-нибудь экзотермической реакции и еще не успела отдать энергию в окружающую среду, она оказывается активированной для дальнейших реакций. Такой способ активации не требует столкновений с другими молекулами и называется *химической активацией*. Еще один способ активации молекул без столкновений — поглощение ими энергии света. Но, подчеркнем, в очень многих реакциях активированные молекулы находятся в меньшинстве по сравнению с основной массой «неактивных» молекул.

Отсюда следует важный вывод: никакая химическая реак-



ция не может происходить мгновенно (сразу между всеми молекулами), поскольку значительная их часть просто не обладает достаточной энергией для этого. Следовательно, каждая химическая реакция происходит с какой-то конечной *скоростью*. Под скоростью реакции мы будем понимать число молекул, которые вступают в химическое взаимодействие с другими молекулами за единицу времени. Удобно это число молекул выражать в *молях* и относить к единице объема смеси.

***Скоростью химической реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.***

С математическим выражением для скорости химической реакции мы познакомимся в следующем параграфе. Пока же обсудим, что происходит с «энергичной» молекулой А в тот момент, когда она вступает в химическое взаимодействие с молекулой Б.

В это время с молекулами А и Б происходит настоящая катастрофа — старые химические связи уже почти разрушились, а новые, характерные для молекулы В, еще не успели вполне сформироваться. В такой момент вещество, заключенное в этих молекулах, неустойчиво и имеет высокую энергию. Подобное состояние в химической реакции называется *переходным состоянием* (когда молекула представляет собой нечто «среднее» между молекулами А, Б и В).

Графически переходное состояние реакции можно изобразить так, как показано на рисунке 9.4. Здесь по вертикальной оси отложена *средняя* энергия молекул на разных стадиях химического превращения — когда они еще являются молекулами А и Б, затем когда уже превратились в переходное состояние и, наконец, когда стали молекулой В. Горизонтальная ось называется координатой реакции и отражает степень «похожести» вещества в процессе реакции на конечную молекулу В. Можно рассматривать координату реакции и как *степень превращения*, как мы это делали в параграфе 9.1. Переходное состояние занимает самую высокую позицию на оси энергии.

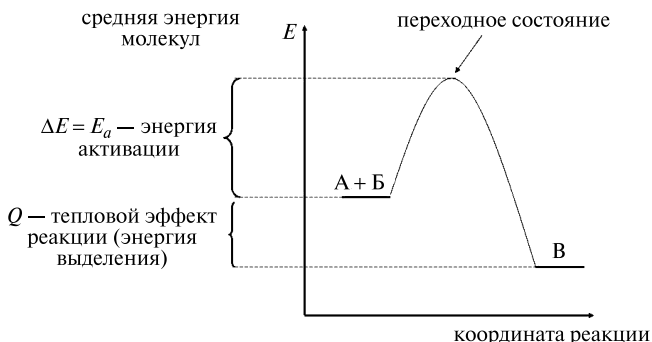


Рис. 9.4. Энергетический профиль экзотермической реакции  $A + B = B$

Разница между средней энергией молекул А и В и средней энергией переходных состояний (которые тоже рассматриваются как молекулы) называется энергетическим барьером или энергией активации  $E_a$  этой реакции. Энергетические барьеры существуют не только у экзо-, но и у эндотермических реакций.

Итак, мы видим, что начальное и конечное состояние вещества в химической реакции разделены неким энергетическим барьером. Его величину обычно выражают в кДж на моль А (или на моль В). Этот барьер называется *энергией активации реакции* и обозначается символом  $E_a$ .

**Энергия активации  $E_a$  — это та дополнительная энергия (к средней энергии  $E$  сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции.**

Не следует путать значения  $E_a$  и  $E_{\min}$  из рисунка 9.3. Во-первых, по достижении молекулами энергии  $E_{\min}$  скорость реакции еще настолько мала, что такую реакцию мы вряд ли могли бы наблюдать.

Во-вторых, энергия активации  $E_a$  — это разница между *средней* энергией исходных веществ и *средней* энергией того же вещества, уже находящегося в переходном состоянии (при этом переходные состояния тоже рассматриваются как *молекулы*, пусть даже и необычные). В отличие от  $E_{\min}$ , которую можно представить для отдельной молекулы, энергия активации  $E_a$  может быть определена только для ансамбля реагирующих молекул! Термин «энергия активации» для *отдельной* молекулы не имеет никакого смысла.

Приведем пример. На рисунке 9.5 показано распределение по скоростям молекул газообразного азота при трех различных температурах. Азот — очень инертное вещество, но все-таки его можно заставить вступать в химические реакции. Допустим, молекулы азота могут реагировать с неким элементом только тогда, когда они «разогнаны» до скорости 2000 м/с и более.

Мы видим, что при 273 К (0 °С) азот не вступает в реакцию (нет молекул в заштрихованных областях). При температурах 1273 и 2273 К распределение молекул по скоростям не одинаково (две разные кривые на рис. 9.5).

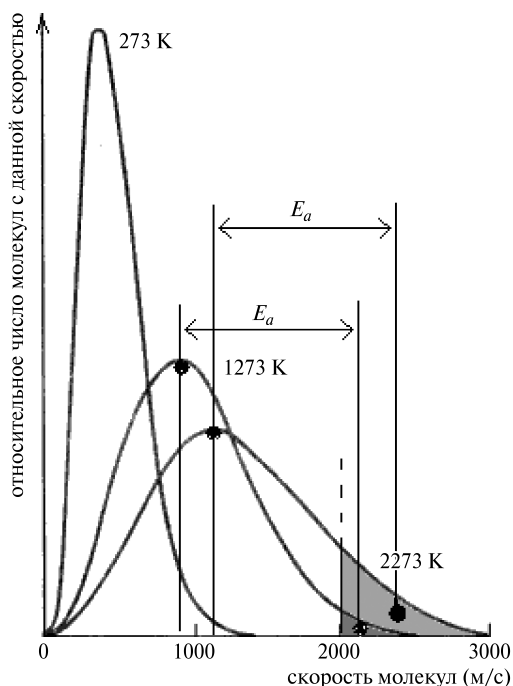


Рис. 9.5. Распределение молекул газообразного азота по скоростям при трех различных температурах. Температура в кельвинах указана рядом с каждой кривой. Кривые распределения взяты из книги Р. Дикерсона и соавт. «Основные законы химии» (М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 143).



Но разница между средней энергией переходных состояний и средней энергией исходных молекул сохраняется примерно постоянной. Таким образом, при повышении температуры вся кривая распределения сдвигается вправо, но разница  $E_a$  не изменяется: *энергия активации  $E_a$  практически не зависит от температуры.*

Этого нельзя сказать о скорости реакции, которая с повышением температуры *увеличивается*. Действительно, заштрихованная на графике область пропорциональна числу реагирующих молекул. При температуре 2273 К эта площадь больше, чем при 1273 К. Следовательно, при более высокой температуре скорость реакции будет заметно выше.

Чаше энергии активации графически изображают в виде *активационного барьера* (как это сделано на рис. 9.4). При изменении температуры весь график будет целиком смещаться вверх или вниз по шкале энергий, но энергия активации и тепловой эффект реакции при этом не изменятся. При высоких температурах через «горку» активационного барьера в единицу времени проскакивает много молекул, при понижении температуры их становится меньше. При очень низких температурах молекулам просто не хватает энергии, чтобы преодолеть энергетический барьер, и реакция останавливается.

До сих пор мы сравнивали *одну и ту же* реакцию при разных температурах. Если же сравнить между собой *различные* химические реакции, протекающие в одинаковых условиях, то выясняется следующее.

Для каждой химической реакции характерно свое собственное значение  $E_a$  (не зависящее от температуры). В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Чем *ниже* активационный барьер  $E_a$  какой-либо химической реакции, тем *быстрее* она идет в данных условиях, потому что большее число молекул А и Б способны преодолеть барьер в единицу времени.

Если в другой химической реакции активационный барьер *выше*, то такая реакция в тех же условиях идет *медленнее*. Если барьер очень высок, в системе вообще нет молекул, способных преодолеть активационный барьер, и реакция не происходит.

Итак, мы видим, что для протекания химической реакции молекулы исходных веществ должны сначала преодолеть активационный барьер  $E_a$ . Таким образом, активационный барьер может являться препятствием для самопроизвольного протекания даже очень «выгодных» с энергетической точки зрения экзотермических реакций.

Например, если бы не было активационного барьера, реакция горения метана в кислороде начиналась бы сразу после соприкосновения метана с воздухом. В этом случае не только природный газ (в нем 95 % метана), но и нефть, бензин, уголь, бумагу, одежду, мебель, деревянные постройки и все, что в принципе может гореть, пришлось бы тщательно изолировать от воздуха. К счастью, на пути самопроизвольного протекания этих экзотермических реакций стоит активационный барьер  $E_a$ .

Когда мы подносим горящую спичку к открытой конфорке газовой плиты, мы заставляем какую-то часть молекул метана и кислорода «перескочить» активационный барьер, не преодолимый при комнатной температуре. В дальнейшем энергия активации для взаимодействия все новых и новых молекул метана и кислорода черпается уже из тепла самой экзотермической реакции.

## Задачи

**9.9.** Возможна ли жизнь на планете земного типа, где энергия активации для любой химической реакции была бы равна нулю? Как вы думаете, какие явления, наблюдаемые на Земле, были бы невозможны на такой планете?

**9.10.** Оцените (по принципу больше—меньше) энергии активации: а) реакции окисления железа кислородом в присутствии воды; б) реакции окисления метана кислородом. Напишите уравнения этих реакций.

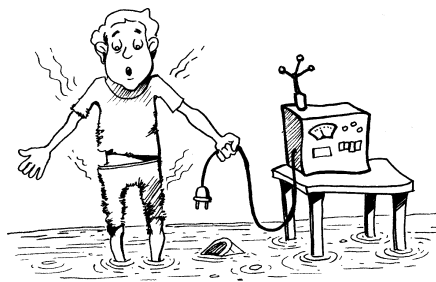
**9.11.** Приведите по одному примеру: а) физического превращения и б) химического превращения, протекающих с очень высокими скоростями. Приведите по одному примеру таких превращений, протекающих с очень низкими скоростями.

**9.12.** Прочитав этот параграф, наш хороший знакомый Юх задумался над тем, нельзя ли изобрести такой прибор,

который мог бы снижать до нуля энергию активации любых химических реакций? «Допустим, — думал Юх, — такой прибор уже создан в моей лаборатории и его предстоит испытать. Что произойдет во время испытания?»

Юх взял лист бумаги и сделал набросок фантастического рассказа: «Едва я включил прибор, как в лаборатории вспыхнули шторы и начал тлеть деревянный лабораторный стол, на котором стояла установка. Хорошо, что перед испытанием я смочил одежду водой из пульверизатора, поэтому одежда пока не загоралась, но внезапно задымились кожаные ботинки. К счастью, мне самому ничего не грозило — ведь в атмосфере 21 % кислорода, а при такой его концентрации горючие предметы не воспламеняются, если их влажность превышает 15 %. И лес за окном, и зеленая трава пока тоже в безопасности! Но надо было спасать шторы и стол. Я бросился к водопроводному крану и с ужасом обнаружил, что железные трубы на моих глазах вспучиваются от ржавчины и рассыпаются в труху! В лабораторию хлынула вода из отверстий в стене, а за окном вдруг взметнулся столб пламени — это взорвался бензобак нашего автомобиля. Хорошо, что радиус действия прибора ограничен, успел подумать я и вдруг ощутил волчий голод. К счастью, моя мысль теперь работала с быстротой молнии. В мгновение ока я очутился около рубильника и выключил ток. Шторы и стол мгновенно погасли, а за окном перестали быть видны всполохи огня. Я с облегчением опустил-ся на слегка обугленный стул...»

Найдите одну существенную и несколько мелких неточностей в фантастическом рассказе нашего уважаемого Юха, исправьте их и дополните рассказ другими деталями.



## § 9.4. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение и константа скорости. Закон действующих масс

Многое удастся узнать о химических реакциях, изучая скорость их протекания и факторы, от которых она зависит. Этим занимается раздел химии, называемый *химической кинетикой*.

Вспомним уже известное нам определение скорости химической реакции:

***Скоростью химической реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.***

Количество вещества выражают в молях, а объем в литрах. В этом случае мы получаем удобную для работы величину — *концентрацию* вещества в моль/л, которая *изменяется* в ходе реакции.

Таким образом, скоростью реакции называют изменение концентрации какого-нибудь вещества, участвующего в реакции, за единицу времени (например, за секунду или за минуту). Отсюда другое определение скорости реакции:

***Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагента или продукта в единицу времени.***

Разницу между тем, что было, и тем, что стало, часто обозначают буквой греческого алфавита  $\Delta$  (дельта). Следовательно, только что приведенное определение математически можно выразить так:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

где  $v$  — скорость реакции,  $\Delta C$  — изменение концентрации (в моль/л), а  $\Delta \tau$  — интервал времени, в течение которого это изменение произошло (с). Следовательно, размерность у скорости реакции такая: моль/л · с.

За скоростью реакции  $A + B = V$  можно следить по расходованию одного из реагентов (A или B), либо по накоплению продукта (V). Здесь мы сталкиваемся с серьезной проблемой: скорость реакции может постоянно *меняться*. Действительно, в начале реакции, когда молекул A и B еще

много, столкновения между ними происходят гораздо чаще, чем в конце реакции, когда молекул А и Б уже намного меньше (рис. 9.6).

Образование продукта (В) происходит быстро в начале реакции и замедляется ближе к концу реакции. На графике накопления продукта (В) в смеси хорошо видно, что при одном и том же интервале времени  $\Delta t$  изменение концентрации  $\Delta C$  в начале реакции больше, чем в конце реакции. Таким образом, скорость химического превращения может постоянно меняться в ходе реакции.

Как же быть в таком случае? Что принимать за истинную скорость реакции? К счастью, существует подход, который позволяет устранить эту трудность в изучении скоростей химических реакций.

Чем больше концентрация молекул (А) или (Б) в смеси, тем больше вероятность столкновения между ними. Если обозначить буквами А и Б (в квадратных скобках) молярные концентрации этих веществ, то скорость реакции будет пропорциональна произведению этих молярных концентраций:

$$v = [A \text{ моль/л}][B \text{ моль/л}] \quad (1)$$

В дальнейшем обозначения «моль/л» в квадратных скобках мы уже писать не будем. Заметим, что в полученном нами выражении (1) для скорости химической реакции размерности левой и правой части не совпадают. Действительно, размерность скорости реакции, как мы уже знаем, «моль/л · с», а размерность произведения в правой части уравнения другая: «моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>». Для того чтобы выравнять размерности в правой и левой частях уравнения, нужен коэффициент пропорциональности. Обозначим его буквой  $k$  и присвоим ему размерность «л/моль · с». Тогда уравнение (1) примет такой вид:

$$v = k[A][B] \quad (2)$$

Оказалось, что коэффициент пропорциональности  $k$  способен выполнять гораздо более полезную функцию, чем

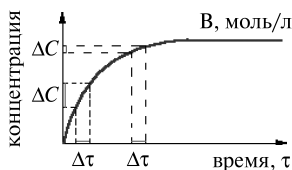


Рис. 9.6. График изменения концентрации продукта реакции  $A + B = B$

простое выравнивание размерностей в левой и правой частях уравнения (2). Коэффициент  $k$  не зависит от концентраций А и Б. Эти концентрации (как и скорость) могут изменяться в ходе реакции, но значение  $k$  сохраняется постоянным для данной реакции в выбранных условиях. Поэтому коэффициент  $k$  называют *константой скорости реакции*. Уравнение (2) называется *кинетическим уравнением* для реакций типа  $A + B = B$  (или  $A + B = B + \Gamma + \dots$ ).

Интересно, что в кинетическом уравнении скорость реакции не зависит от количества *продуктов* реакции и их концентраций. Это и понятно: ведь скорость реакции в данном случае определяется только столкновениями молекул *реагентов* А и Б.

Константу скорости  $k$  можно определить экспериментально: она численно равна скорости реакции в тот момент, когда концентрации исходных веществ равны 1 моль/л:

$$v = k[A][B] = k[1][1], \text{ следовательно, в этот момент } v = k.$$

Константа скорости  $k$  дает химикам возможность *количественно* обсуждать вопросы, связанные с изучением скоростей реакций. Приведем примеры:

Реакция	Условия	Кинетическое уравнение	$k$
$H^+ + OH^- = H_2O$	20 °С	$v = k[H^+][OH^-]$	$1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль · с
$NH_4^+ = NH_3 + H^+$	20 °С	$v = k[NH_4^+]$	24 сек <sup>-1</sup>

Измеренные константы скоростей приведенных реакций позволяют уже не просто говорить о том, что реакция нейтрализации ( $H^+ + OH^-$ ) протекает намного быстрее реакции разложения иона аммония. Можно рассуждать количественно: при 20 °С реакция нейтрализации протекает в  $6 \cdot 10^9$  раз быстрее, чем реакция распада иона аммония на аммиак и ион водорода.

Интересен вопрос о том, почему в кинетическом уравнении (2) фигурирует именно *произведение* молярных концентраций реагентов? Почему, например, не сумма? Ответ можно получить экспериментально и теоретически. Эксперимент подтверждает

правильность кинетического уравнения, но к нему можно прийти и из теории вероятностей.

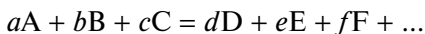
Для того чтобы столкнуться, молекулы А и Б должны оказаться одновременно в какой-то точке пространства. Вероятность того, что два независимых события произойдут одновременно (молекулы А и Б окажутся в одно время в одном и том же месте) равна *произведению* вероятностей каждого из этих событий по отдельности. Это положение теории вероятностей легко проверяется. Наибольшую вероятность обозначают единицей. Например, вероятность того, что подброшенная вверх монета упадет плашмя, практически равна 1. Вероятность того, что монета упадет орлом вверх, равна  $\frac{1}{2}$ . Если мы подбросим одновременно две монеты, то вероятность того, что обе они упадут орлом вверх, составляет  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ . Это означает, что в серии из четырех опытов с подбрасыванием монет только один раз выпадут два орла. Если в маленькой серии опытов и произойдет отклонение от теории, то в большой серии (например, из 100 опытов) таких отклонений уже практически не наблюдается. Можете проверить сами.

Вероятность для молекул А одновременно оказаться в одном и том же месте прямо пропорциональна молярной концентрации этих молекул [А]. Это же можно сказать о молекулах Б. Следовательно, вероятность их столкновения должна быть пропорциональна *произведению* молярных концентраций [А][Б].

Бывают случаи, когда реакция происходит в результате одновременного столкновения трех частиц. Например, для реакции  $2A + B = V$  (или  $2A + B = V + \Gamma + \dots$ ) кинетическое уравнение должно выглядеть так:

$$v = k[A][A][B] \text{ или } v = k[A]^2[B].$$

В общем случае, для реакции



кинетическое уравнение для скорости реакции записывается следующим образом:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (3)$$

Оно представляет собой произведение концентраций реагентов, каждая из которых взята в степени, равной числу молей соответствующего вещества в полном уравнении реакции. Это не что иное, как математическая запись *закона действия масс*.

Часто встречается и термин *закон действующих масс*, причем можно использовать любое из этих названий. Закон

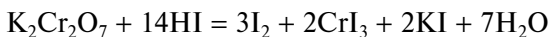
действующих масс и его математическое выражение — кинетическое уравнение — называют основным законом химической кинетики. Этот закон можно сформулировать так:

***При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов.***

Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских ученых Гульдберга и Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 годах. Этими исследователями было экспериментально показано, что скорость реакции пропорциональна произведению масс реагентов в реакции, то есть «действующих масс», откуда и возникло название.

Общее уравнение (3) потребуется нам только для обсуждения в последующих параграфах вопросов, связанных с химическим равновесием. В реальных химических реакциях одновременное столкновение между собой уже трех реагирующих частиц — редкое событие, поэтому таких реакций немного. Большинство химических реакций происходит либо при распаде одной частицы ( $A = B + V + \Gamma..$ ), либо при столкновении между собой двух частиц ( $A + B = V + \Gamma..$ ). Если уравнение реакции сложное, то, скорее всего, она включает в себя несколько более простых реакций, каждая из которых происходит путем попарных столкновений либо путем распада одной частицы. Эти простые реакции называют *элементарными* реакциями. Только для таких — *элементарных реакций* — справедливо кинетическое уравнение (3).

Приведем пример. Для окислительно-восстановительной реакции:



не следует торопиться записать кинетическое уравнение:

$$v = k[K_2Cr_2O_7][HI]^{14} \quad (\text{неправильно!})$$

Эта сложная реакция на самом деле включает в себя несколько простых (элементарных) реакций. Трудно представить, что для образования продуктов должны одновременно столкнуться между собой одна молекула  $K_2Cr_2O_7$  и 14 молекул  $HI$ . Это совершенно невероятное событие!



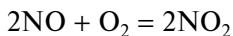
Кроме того, оба исходных соединения распадаются в растворе на ионы, поэтому трудно даже ожидать, что между собой должны столкнуться частицы восстановителя ( $\text{I}^-$ ) и окислителя ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) в виде анионов (ведь они отталкиваются друг от друга). Ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  должен претерпеть ряд сложных превращений, прежде чем превратится в частицу, столкновение которой с ионом иода действительно приведет к химической реакции. Для этого должно произойти несколько элементарных реакций, каждая из которых описывается своим собственным (простым) кинетическим уравнением и имеет свою константу скорости.

В итоге общую скорость реакции определяет какая-то *самая медленная* элементарная реакция. Такая реакция называется *лимитирующей стадией*. Как же найти общее кинетическое уравнение для нашей окислительно-восстановительной реакции? Сделать это можно только экспериментально. Оказалось, что скорость данной реакции при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  зависит только от концентрации бихромата калия и *не зависит* от концентрации иодоводородной кислоты HI:

$$v = k[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

Следовательно, лимитирующая стадия связана с каким-то превращением бихромата калия. Так кинетика помогает узнать *механизм* реакции. Если написать не просто уравнение реакции, включающее только исходные вещества и конечные продукты, но и все промежуточные вещества в этой реакции (часто они неустойчивы и выделить их невозможно), то мы получим запись *механизма реакции*. Именно промежуточные вещества определяют выбор того или иного возможного направления реакции. Поэтому знание механизма позволяет управлять реакцией по желанию химика. Для выяснения механизма требуются дополнительные исследования.

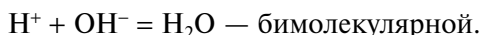
Приведем другой пример. Изучение реакции окисления NO кислородом показало, что в этом случае кинетическое уравнение соответствует полному химическому уравнению:



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Это редкий пример *тримолекулярной* реакции. *Молекулярность реакции* — это число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элемен-

тарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные* реакции. Например, реакция



О кинетическом уравнении  $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c$  говорят, что оно имеет *порядок* по каждому из входящих в него веществ. *Порядок реакции* по данному веществу — это показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении. Например, уравнение  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  имеет второй порядок по NO и первый порядок по O<sub>2</sub>. Сумма порядков по всем веществам ( $a + b + c$ ) называется *общим* или *суммарным порядком реакции*. Например, кинетическое уравнение  $v = k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  имеет общий *второй* порядок. Уравнение  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  имеет общий *третий* порядок. Уравнения типа  $v = k[\text{NH}_4^+]$  или  $v = k[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  — *первого* порядка.

Для элементарных реакций *порядок реакции* — целочисленная величина, совпадающая с *молекулярностью* реакции. Для всех других (не элементарных, сложных) реакций их *порядки можно определить только экспериментально*. Причем они могут иметь как целочисленные, так и дробные (и даже нулевое!) значения. В реальных кинетических исследованиях редко встречается порядок реакции выше третьего.

## Задачи

**9.13.** Ниже приведены опытные данные по двум реакциям. Реакция (1) происходит в газовой фазе, а реакция (2) — в растворе.

	Полное уравнение реакции	Кинетическое уравнение, установленное опытным путем	Условия	$k$	$E_a$ кДж/моль
1)	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$	0 °C	5,4	18,8
2)	$3\text{KBrO} = \text{KBrO}_3 + 2\text{KBr}$	$v = k[\text{KBrO}]^2$	80 °C	$9,3 \cdot 10^{-4}$	105

а) Если реакции проводить при одной температуре, то которая из них будет протекать быстрее и почему? б) Каков суммарный порядок реакции (1)? в) Каков суммарный порядок реакции (2)? г) Какова молекулярность реакции (1)? д) Какова молекулярность реакции (2)?

**9.14.** 2 л раствора вещества А (концентрация 0,6 моль/л) смешали для реакции с 3 л раствора вещества Б (1 моль/л). Какова начальная концентрация веществ А и Б в полученном растворе?

**9.15.** Оксид азота (II) NO окисляется кислородом O<sub>2</sub> с образованием оксида азота (IV) NO<sub>2</sub> (в газовой фазе). Кинетическое уравнение этой реакции соответствует полному химическому уравнению. Как изменится скорость реакции, если давление увеличить в два раза? Исследуйте задачу: убедитесь в том, что ответ не зависит от молярного соотношения реагентов.

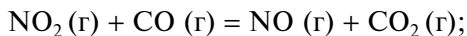
**9.16.** Реакция  $A + B = V$  является бимолекулярной. Начальные концентрации веществ таковы:  $[A]_н = 2,5$  моля/л,  $[B]_н = 1,5$  моля/л. Константа скорости реакции  $k = 0,8$  л/моль · с. Вычислите концентрацию вещества [А] и скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества [Б] составит 0,5 моля/л.

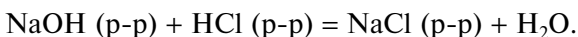
**9.17\* (ФМШ).** Реакция  $2A + B = V$  является тримолекулярной. Начальные концентрации веществ таковы:  $[A]_н = 2,5$  моля/л,  $[B]_н = 1,5$  моля/л. Константа скорости реакции  $k = 0,8$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> · с. Вычислите концентрацию вещества [А] и скорость реакции к моменту, когда концентрация вещества [Б] составит 0,5 моля/л.

## § 9.5. Реакции гомогенные и гетерогенные.

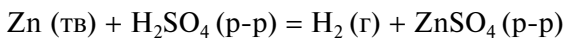
### Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Кинетические уравнения, рассмотренные в предыдущем параграфе, справедливы только для *гомогенных* реакций, то есть для таких реакций, которые идут в какой-нибудь одной фазе — газовой или жидкой. Например, это могут быть реакции между двумя газами, либо реакции, протекающие при сливании растворов:

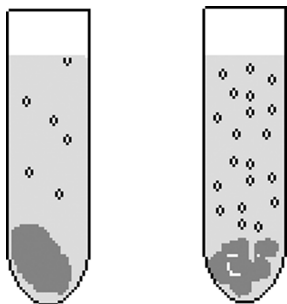




Но существует и множество других реакций, происходящих на границах раздела фаз — между газообразным веществом и раствором, между раствором и твердым веществом, между твердым и газообразными веществами. Такие реакции называются *гетерогенными*. В качестве типичного примера гетерогенной реакции рассмотрим лабораторный метод получения водорода из металлического цинка и разбавленной серной кислоты:



Цинк в виде гранул (кусочки металла неправильной формы и разной величины) помещают в разбавленный раствор серной кислоты и собирают выделяющийся газообразный водород. В пробирке с одной крупной гранулой реакция идет заметно медленнее (рис. 9.7). При одинаковой массе цинка в пробирках количество выделившегося водорода в обоих опытах будет одинаковым, но в пробирке с мелкими гранулами реакция идет быстрее. Причина в том, что реакция между цинком и раствором серной кислоты идет только на поверхности контакта гранул с раствором (граница раздела фаз), а общая поверхность у нескольких мелких гранул *больше*, чем у одной крупной гранулы той же массы. Цинк в виде порошка для этой реакции использовать просто опасно — реакция начинает идти настолько быстро, что смесь выплескивается из пробирки.



Масса цинка в обеих пробирках одинакова

*Рис. 9.7.* Разная скорость реакции в опытах с одной крупной или несколькими мелкими гранулами цинка в серной кислоте

Для такой гетерогенной реакции уже нельзя записать кинетическое уравнение вида:

$$v = k[\text{Zn}][\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (1)$$

Один из членов этого уравнения — «молярная концентрация цинка» — не имеет смысла, поскольку цинк находится в твердой фазе. Из опыта мы видим, что на

скорость гетерогенной реакции влияет степень раздробленности твердого вещества. В принципе этот фактор может учитываться (чисто экспериментально) константой скорости реакции — тогда для реакций с одной крупной или несколькими мелкими гранулами численные значения  $k$  будут разными, а кинетическое уравнение реакции в общем случае примет вид:

$$v = k[\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (2)$$

Но и такое уравнение не сможет достаточно хорошо описывать скорость нашей реакции. Во-первых, в ходе реакции гранулы постепенно уменьшаются в размерах, площадь их поверхности меняется и константа скорости реакции  $k$  уже не может учитывать это изменение. Если использовать гранулы из очень чистого цинка, то к ним «прилипает» образующийся водород (как это ни удивительно) и площадь контакта реагентов меняется непредсказуемо. Во-вторых, на поверхности раздела фаз концентрация серной кислоты совсем не такая, как в верхних слоях раствора. В зоне реакции активно образуется раствор соли  $\text{ZnSO}_4$ , который вытесняет раствор серной кислоты с поверхности гранул.

Итак, мы видим, что в общем случае скорость гетерогенной реакции зависит от:

- а) скорости подвода реагентов к границе раздела фаз;
- б) скорости реакции на поверхности раздела фаз, которая зависит от площади этой поверхности;
- в) скорости отвода продуктов реакции от границы раздела фаз.

Стадии (а) и (в) называются *диффузионными* (см. словарь терминов), а стадия (б) — *кинетической*. Та стадия, которая протекает наиболее медленно, называется *лимитирующей*, именно она определяет скорость реакции в целом.

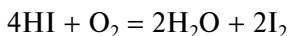
Универсального выражения для скорости гетерогенных реакций не существует, поскольку каждая из стадий (а—в) при определенных условиях может быть лимитирующей. Но в некоторых случаях, когда диффузионные стадии заведомо не являются лимитирующими из-за активного перемешивания реагентов, а площадь поверхности раздела фаз меняется медленно, можно экспериментально получить кинетические уравнения типа (2), удовлетворительно описывающие протекание гетерогенных реакций. Это имеет важное значение для химического производства, где большинство используемых реакций — гетерогенные.

Когда школьника или студента просят перечислить факторы, влияющие на скорость химической реакции, то обычно ожидают такого ответа:

- *природа реагирующих веществ,*
- *концентрация реагентов,*
- *температура,*
- *наличие катализатора.*

На самом деле этот перечень шире: мы уже знаем, что на скорость гетерогенных реакций сильное влияние оказывает площадь поверхности раздела фаз и диффузия. Однако полезно обобщить перечисленные выше четыре фактора, понимая при этом, что они имеют отношение главным образом к *гомогенным* реакциям.

Под влиянием *природы реагирующих веществ* обычно подразумевают то простое обстоятельство, что разные вещества реагируют по-разному. Это тривиальное наблюдение можно сделать более ценным, если анализировать примеры разной реакционной способности сходных по строению веществ в одготипных реакциях. Например, реакция газообразного иодистого водорода с кислородом при комнатной температуре идет с заметной скоростью:



Аналогичная реакция газообразных HCl и O<sub>2</sub> с образованием хлора и воды при комнатной температуре идет очень медленно. Обе реакции — окислительно-восстановительные, и для их протекания атом галогена в молекулах HCl или HI должен передать электрон кислороду (убедитесь в этом, расставив степени окисления над атомами в уравнении реакции). Иод в молекуле HI — более подходящий донор электрона, так как его валентная оболочка находится существенно дальше от ядра, чем у атома хлора в молекуле HCl. Таким образом, знание электронного строения атомов и молекул реагирующих веществ часто позволяет качественно оценить относительные скорости некоторых реакций. Также под природой реагирующих веществ иногда могут подразумевать степень их раздробленности в гетерогенных реакциях.

Влияние *концентрации реагентов* на скорость реакций мы уже достаточно подробно обсудили — кинетические уравнения количественно учитывают этот фактор.

Что касается влияния *температуры*, то этот фактор действует одинаково как на скорость реакции *v*, так и на константу скорости *k* — обе эти величины быстро возрастают

с повышением температуры. Полезно рассмотреть влияние температуры именно на константу скорости — в этом случае нашу задачу не осложняют постоянно меняющиеся в ходе реакции концентрации реагирующих веществ.

Еще в XIX веке голландский физикохимик Вант-Гофф опытным путем обнаружил, что при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорости многих реакций возрастают в два—четыре раза. На языке химической кинетики правило Вант-Гоффа можно выразить следующим соотношением:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma,$$

где  $\gamma$  принимает значение от 2 до 4.

Здесь  $\gamma$  (греческая буква «гамма») — так называемый температурный коэффициент, или коэффициент Вант-Гоффа,  $k_t$  и  $k_{t+10}$  — константы скорости реакции при температурах  $t$  и  $(t + 10)^\circ\text{C}$ . Для каждой конкретной реакции температурный коэффициент определяется опытным путем. Он показывает, во сколько именно раз возрастает скорость данной химической реакции (и ее константа скорости) при повышении температуры на каждые  $10^\circ$ .

Температурные коэффициенты используют главным образом в учебной литературе — для нужд химической кинетики они мало пригодны, поскольку не сохраняют строго постоянных значений в разных интервалах температуры. Но нам с вами температурные коэффициенты позволяют наглядно разобраться в характере зависимости скорости реакции от температуры. Эта зависимость нелинейная, то есть скорость реакции возрастает гораздо быстрее, чем температура.

Покажем это на примере реакции с температурным коэффициентом  $\gamma = 2,9$ . Допустим, мы хотим выяснить, во сколько раз возрастет скорость реакции (и константа скорости  $k$ ) при повышении температуры от  $50^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ . Примем за единицу константу скорости при  $50^\circ\text{C}$  ( $k_{50} = 1$ ). Через  $10^\circ$  (т.е. при  $60^\circ\text{C}$ ) константа  $k$  вырастет в 2,9 раза:  $k_{60} = 2,9$ . Еще через  $10^\circ$  (при  $70^\circ\text{C}$ ) значение константы составит:  $k_{70} = k_{60} \cdot 2,9 = 2,9^2$ . Так, продолжая добавлять  $10$ -градусные интервалы, мы придем к значению  $k_{100} = 2,9^5$ . В общем случае:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^n,$$

где  $n$  — число 10-градусных интервалов в заданном интервале повышения температуры. В нашем примере при повышении температуры от  $50^\circ$  до  $100^\circ$  таких интервалов пять. При этом мгновенная скорость реакции и константа скорости реакции возрастут примерно в 595 раз:

$$k_2/k_1 = \gamma^n = 2,9^5 = 595$$

Правило Вант-Гоффа используется для приближенной оценки изменения константы скорости реакции при повышении или понижении температуры. Более точное соотношение между константой скорости и температурой установил шведский химик Сванте Аррениус:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Здесь  $k$  — константа скорости,  $e$  — важное в математике число (равное приблизительно 2,71 и возникающее во многих математических преобразованиях),  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура в Кельвинах (определения  $R$  и  $T$  см. в § 5.6),  $E_a$  — энергия активации. Еще одна постоянная  $A$  — константа Аррениуса, или предэкспонента, определяется для каждой конкретной реакции и имеет ту же размерность, что и константа скорости  $k$ .

Многие наши читатели пока не знакомы с логарифмами, поэтому здесь мы не будем приводить способ решения такого уравнения. Для нас сейчас важен общий нелинейный характер зависимости константы скорости  $k$  от температуры, а также характер связи между скоростью реакции и энергией активации. Если левую и правую части уравнения Аррениуса разделить на постоянную  $A$  и записать число  $e$  его приближенным численным значением, то уравнение примет вид:

$$k' = \frac{1}{2,71^{E_a/RT}}$$

Напомним, что  $E_a$  — величина примерно постоянная для каждой реакции, не зависящая от температуры. В полученном выражении она входит в показатель степени при 2,71. Чем *больше*  $E_a$  конкретной реакции, тем *больше* будет знаменатель дроби и тем *меньше* (при данной температуре) будет константа скорости  $k$  (и скорость) этой реакции. Если же рассматривать какую-нибудь одну реакцию (с фиксированной  $E_a$ ) при разных температурах, то повышение  $T$  быстро *уменьшает* нижнюю часть дроби и, следовательно, измеряемая  $k$  будет быстро расти.



Повышение температуры приводит к быстрому увеличению числа «энергичных» молекул, способных преодолеть активационный барьер  $E_a$ . При прочих равных условиях чем *выше* барьер  $E_a$ , тем *меньше* скорость реакций. Многие (даже энергетически выгодные, экзотермические реакции) могут идти с заметной скоростью лишь в очень жестких условиях именно из-за высокой энергии активации. К таким реакциям, например, относится получение аммиака  $\text{NH}_3$  из азота и водорода. Аммиак является важнейшим сырьем для производства многих химических продуктов. Задачу его синтеза (как и синтеза множества других полезных соединений) позволяет решить применение *катализаторов* — веществ, способных понижать энергию активации реакции  $E_a$ . Катализаторы не расходуются в ходе реакции, поэтому достаточно сравнительно небольшого их количества для переработки большой массы реагентов. Значительное повышение скорости реакций под влиянием таких веществ называется *катализом*. Этому химическому феномену посвящен следующий параграф нашего учебника.

### Интернет:

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:  
<http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Кинетика химических реакций → 5. Влияние размеров поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость химических реакций.

б) ... → Кинетика химических реакций → 6. Влияние температуры на скорость химических реакций.

### Задачи

**9.18.** Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на  $30^\circ\text{C}$ , если  $\gamma = 4$ ?

**9.19.** На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы константа скорости реакции выросла в 32 раза ( $\gamma = 2$ )?

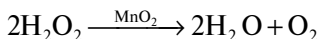
**9.20.** При повышении температуры с 20 °С до 60 °С скорость реакции возрастает в 150 раз. Вычислите температурный коэффициент реакции.

**9.21\* (ФМШ).** Температурный коэффициент газовой реакции  $2A + B = C$  равен 3. Как изменится константа скорости реакции при повышении температуры от 20 °С до 80 °С и одновременном увеличении давления в 2 раза?

## § 9.6. Катализ

Катализ — химическое явление, суть которого заключается в изменении скоростей химических реакций при действии некоторых веществ (их называют *катализаторами*).

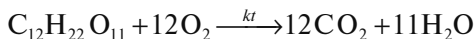
Каталитические реакции весьма распространены в химии, и некоторые из них можно провести даже в домашних условиях. Например, 3%-ный раствор перекиси водорода (именно такой продают в аптеках) вполне устойчив в отсутствие примесей. Но при добавлении очень небольшого количества (нескольких крупинок) твердого диоксида марганца  $MnO_2$  начинается реакция разложения  $H_2O_2$  с выделением газообразного кислорода:



Здесь  $MnO_2$  — катализатор реакции. Можно заметить, что в химическом уравнении катализатор не присутствует среди реагентов или продуктов, его не нужно учитывать и при уравнивании реакции. Поэтому обычно катализатор в уравнении указывают над стрелкой. Диоксид марганца можно заменить двумя-тремя крупинками марганцовки:  $KMnO_4$  при действии  $H_2O_2$  быстро превратится в  $MnO_2$  (полезно написать уравнение этой реакции). Дальше полученный катализатор, вне зависимости от его количества, будет работать до тех пор, пока не закончится весь реагент — перекись водорода. С аптечной перекисью водорода можно поэкспериментировать дома — подобрать для ее разложения другие катализаторы (например, соли меди или других тяжелых металлов). Эти опыты следует проводить только с разбавленным (аптечным) раствором перекиси водорода. С концентрированным раствором реакция

идет очень бурно. Диоксид марганца — не единственный катализатор реакции разложения перекиси водорода. Биологические катализаторы (ферменты), содержащиеся в крови, действуют так же. Именно поэтому слабый раствор перекиси водорода, нанесенный на царапину, начинает пузыриться (выделяющийся при этом кислород дезинфицирует ранку).

Другой домашний опыт — каталитическое окисление сахарозы кислородом воздуха. Обычный кусковой сахар или сахар-рафинад представляет собой практически чистую сахарозу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Кусочек сахара не удастся поджечь на открытом огне — он плавится, но не загорается. Но если сахар «испачкать» катализатором — табачным пеплом — его удастся поджечь.



Этот опыт иногда показывают как фокус — кусочек сахара «случайно» роняют в пепельницу, а затем поджигают. Предполагают (хотя это не установлено точно), что катализатором реакции окисления сахарозы служат соединения цезия, в очень небольшом количестве присутствующие в пепле от сигарет.

Удивительным в явлении катализа является то обстоятельство, что катализаторы, активно участвуя в реакции, сами в итоге не изменяются. Другими словами, катализаторы не расходуются в ходе химической реакции. Поскольку катализатор способен многократно участвовать в промежуточных химических взаимодействиях с реагентами, его часто берут в небольшом количестве — значительно меньшем по сравнению с реагентами.

В качестве катализаторов часто выступают обычные кислоты, основания, оксиды металлов или сами металлы. Но бывают и сложные катализаторы, поиск и приготовление которых требуют большого труда.

Различают положительный катализ (ускорение реакций) и отрицательный катализ (замедление реакций). Обычно термин «катализ» относят именно к положительному катализу, а отрицательный называют *ингибированием*. Соответственно «отрицательные катализаторы» называются *ингибиторами*. Например, в качестве ингибитора реакции



условия характерны для реакций с высокой энергией активации  $E_a$ . В свою очередь,  $E_a$  тем выше, чем более неустойчивыми являются промежуточные соединения, образующиеся на пути от реагентов к продуктам.

Образование этилена из этанола без катализатора идет с образованием очень неустойчивых промежуточных продуктов. Применение катализатора — твердого оксида алюминия  $Al_2O_3$  — заставляет реакцию идти по другому пути, где промежуточные продукты уже более устойчивы и, следовательно, меньше энергия активации реакции (рис. 9.8).

В присутствии  $Al_2O_3$  реакция заметно ускоряется и уже нет необходимости нагревать наполненную катализатором трубку до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  — реакция с хорошей скоростью идет при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Но это еще не весь эффект от применения катализатора! Реакция теперь идет с образованием этилена и воды,

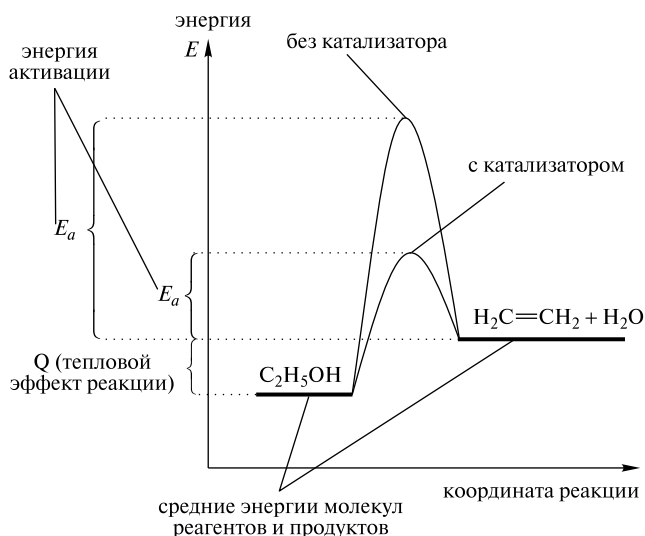
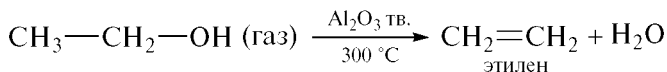


Рис. 9.8. В присутствии катализатора  $Al_2O_3$  реакция разложения этанола протекает по пути с меньшей энергией активации  $E_a$ , чем без катализатора. Тепловой эффект реакции при этом не меняется. Подобная закономерность характерна не только для эндотермических, но и для экзотермических реакций

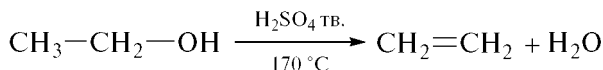
а уксусный альдегид и водород в этом случае не образуются. Таким образом, катализатор позволяет проводить реакцию разложения этанола селективно:



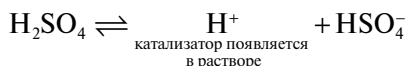
В приведенном примере реагент (этанол) и катализатор (порошкообразный оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  находятся в разных фазах — газообразной и твердой. В этом случае мы имеем дело с *гетерогенным катализом*. Если же реагенты и катализатор находятся в одной фазе — например, оба являются газами или оба растворены в каком-либо растворителе — то говорят о *гомогенном катализе*.

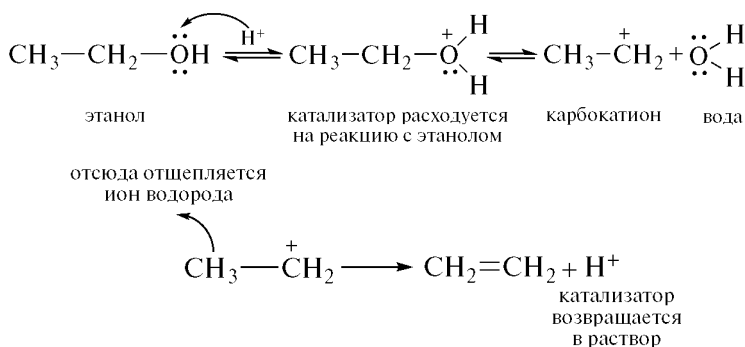
Как же работают катализаторы? Ответ на этот вопрос известен далеко не всегда. Однако в ряде случаев каталитические превращения изучены хорошо и химикам понятен механизм этих реакций. Напомним, что выяснение механизма — это установление строения короткоживущих промежуточных частиц, возникающих на пути от реагентов к продуктам реакции. Такие неустойчивые промежуточные вещества часто невозможно выделить, но они могут быть изучены косвенными методами. Именно от строения и устойчивости (или неустойчивости) промежуточных частиц зависит скорость любой реакции и выбор того или иного ее направления.

Например, использование серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве *гомогенного* катализатора позволяет получать этилен из этанола уже при  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Это говорит о еще более значительном снижении энергии активации и ускорении реакции:



Реакцию проводят в растворе. Катализатором здесь является даже не сама серная кислота, а образующиеся при ее диссоциации ионы водорода  $\text{H}^+$  (первая строчка в приведенной ниже схеме):





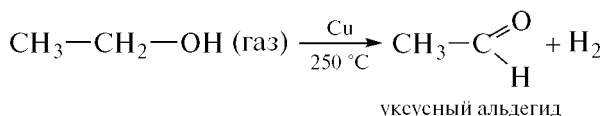
Разрыв связи С—О в этаноле происходит с образованием двух частиц, из которых неустойчива только одна (карбокатион), а вторая (Н<sub>2</sub>О), напротив, очень устойчива. Это приводит к общему снижению энергии активации по сравнению с реакцией без катализатора, где разрыв связи С—О происходит с образованием гораздо более неустойчивых частиц.

Далее образовавшийся карбокатион способен превращаться в устойчивое нейтральное соединение (этилен), отщепляя ион водорода Н<sup>+</sup> (последняя строчка в схеме). Таким образом, катализатор Н<sup>+</sup> возвращается в среду и опять готов к работе. Мы видим, что в реакционную среду в виде иона Н<sup>+</sup> вернулся уже не тот атом водорода, который начинал реакцию. Но серной кислоте безразлично происхождение своих водородных атомов — в ходе реакции она осталась неизменной.

Читателям, уже знакомым с органической химией, может показаться странным, что мы называем эту реакцию гомогенной. Каким образом этанол при 170 °С может оставаться в растворе? Ведь температура его кипения даже ниже, чем у воды: 78 °С. Однако ошибки здесь нет. Дело в том, что серную кислоту при получении этилена используют не только как катализатор, но и как растворитель. Отогнать этанол из такого раствора практически невозможно — раньше начинается реакция его разложения (дегидратации). Выделяющаяся вода поглощается серной кислотой с выделением энергии, поэтому энергетический профиль реакции, строго говоря, уже не такой, как показан на рисунке 9.8. Но сути дела это не меняет: ускорение реакции достигается за счет снижения энергии активации реакции дегидратации по сравнению с такой же реакцией без катализатора.

Итак, катализатор не только увеличивает скорость реакции за счет снижения энергии активации  $E_a$ , но и задает строго определенный механизм (строение промежуточных частиц), заставляющий реакцию протекать селективно — в данном случае с образованием этилена и воды. Уксусный альдегид и водород в присутствии серной кислоты не образуются.

Интересно, что при использовании в качестве катализатора металлической меди превращение этанола удастся селективно направить по другому пути — с образованием уксусного альдегида и водорода. В данном случае мы имеем дело уже с гетерогенным катализом:



Эта реакция называется реакцией дегидрирования (отщепления водорода). Она такая же эндотермическая, как и реакция дегидратации (отщепления воды). Однако при *каталитическом* дегидрировании, по сравнению с реакцией без катализатора, возникает новый, весьма важный фактор: выделяющийся в реакции водород тут же окисляется на меди кислородом воздуха с выделением большого количества теплоты. Это приводит к тому, что суммарный тепловой эффект всей последовательности реакций оказывается экзотермическим. Избыточной теплоты выделяется так много, что медная спираль (катализатор) в ходе реакции раскаляется.

Такую же реакцию дегидрирования (отщепления молекулы водорода) можно осуществить и с другим гетерогенным катализатором — нагретой серебряной сеткой. Приведенные выше примеры показывают, как с помощью катализаторов можно управлять селективностью реакций.

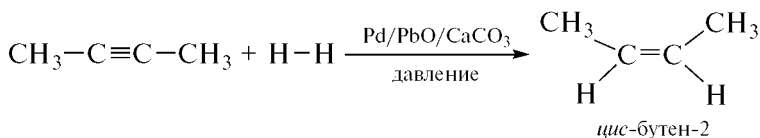
Если механизмы многих гомогенных каталитических реакций с участием кислот (кислотный катализ) или оснований (основной катализ) хорошо изучены, то о гетерогенном катализе этого сказать нельзя. Однако некоторые его закономерности все же известны.

Во-первых, в гетерогенном катализе большую роль играет *адсорбция*, то есть концентрирование веществ на поверхности раздела между ними. Например, адсорбция молекул газа происходит на поверхности твердого пори-

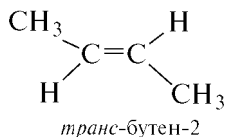


стого катализатора. Благодаря адсорбции на поверхности катализатора растет концентрация реагирующих частиц, что уже само по себе может приводить к ускорению реакции. Поэтому важным фактором в гетерогенном катализе является площадь поверхности катализатора, его пористость. Чем больше поверхность, тем выше каталитическая активность твердого катализатора. Количество взятого катализатора тоже влияет на скорость реакции.

Во-вторых, еще более важную роль играет повышение химической активности адсорбированных молекул по сравнению с их обычным состоянием. Каким образом происходит повышение активности, понятно не всегда. Однако можно предположить, что образуются непрочные промежуточные соединения реагента с катализатором, в которых химические связи внутри реагента ослаблены и тем самым повышена его химическая активность. Вероятно, нечто похожее происходит в реакции присоединения водорода к соединениям с тройной связью (алкинам) на гетерогенном катализаторе — металлическом палладии с некоторыми добавками:



В этих реакциях образуются *цис*-алкены. Геометрическое строение продуктов реакции позволяет предположить, что молекула водорода присоединяется к алкину с поверхности катализатора. Если бы это было не так, то образовывался бы более устойчивый *транс*-алкен:

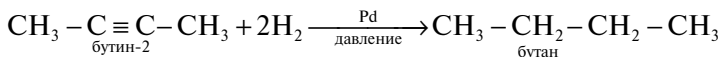


Справка для тех, кто еще не изучал органическую химию: *цис*-бутен и *транс*-бутен — разные соединения, хотя имеют одинаковую молекулярную формулу  $\text{C}_4\text{H}_8$  и даже одинаковую последовательность связывания атомов в молекулах. Это геометрические

изомеры. Они отличаются геометрической формой своих молекул, поэтому их физические и даже некоторые химические свойства отличаются. В отличие от простых С—С связей, свободное вращение вокруг двойных С=С связей не происходит, поэтому *цис*- и *транс*-изомеры не переходят друг в друга в обычных условиях и существуют как индивидуальные соединения.

Еще одна особенность гетерогенного катализа заключается в том, что около поверхности работающего катализатора всегда концентрируются как исходные вещества, так и продукты реакции. Если продукты адсорбируются на катализаторе слишком прочно, то они плохо вытесняются с поверхности и катализатор постепенно теряет активность. В этом случае говорят, что катализатор отравляется продуктами реакции. Однако во многих случаях каталитическими ядами являются даже не продукты реакции, а различные примеси в исходных веществах. Например, для платиновых катализаторов такими каталитическими ядами являются примеси HCN, H<sub>2</sub>S, соединений As, Se, Te.

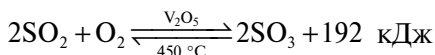
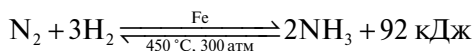
В ряде случаев катализатор специально «отравляют» — то есть частично подавляют его активность дозированным введением каталитических ядов, чтобы заставить реакцию идти в нужном направлении. Например, рассмотренная выше реакция присоединения водорода к тройной связи с не «отравленным» палладиевым катализатором не останавливается на стадии получения алкенов (соединений с двойной связью) и дает алканы:



Добавление к измельченному палладию оксида свинца PbO и некоторых других каталитических ядов позволяет остановить реакцию гидрирования на стадии получения соединений с двойной связью. Поиск и приготовление таких катализаторов — настоящее искусство, поэтому неудивительно, что многие катализаторы носят имена своих создателей. Например, палладиевый катализатор для неполного восстановления алкинов называется катализатором Линдлара.

Наибольшее применение гетерогенный катализ находит в промышленном производстве органических веществ. Од-

нако не менее необходим он и при получении таких важных неорганических продуктов, как аммиак  $\text{NH}_3$  и оксид серы  $\text{SO}_3$  (последний нужен для производства серной кислоты).



Обе эти промышленные реакции — экзотермические, то есть энергетически выгодные. Но есть и осложняющее обстоятельство: обе реакции обратимы, то есть одновременно протекают как в прямом, так и в обратном направлении. Более подробно такие реакции мы рассмотрим в следующем параграфе. Здесь лишь скажем, что сдвиг равновесия в сторону  $\text{NH}_3$  или  $\text{SO}_3$  становится возможен только при отводе образующегося в реакциях тепла, то есть при снижении температуры этих реакций. Однако с понижением температуры реакции настолько замедляются, что равновесие устанавливается очень медленно. Поэтому необходимо применение катализаторов.

***Катализатор не способен влиять на положение равновесия, так как он одинаково хорошо ускоряет как прямую, так и обратную реакции.***

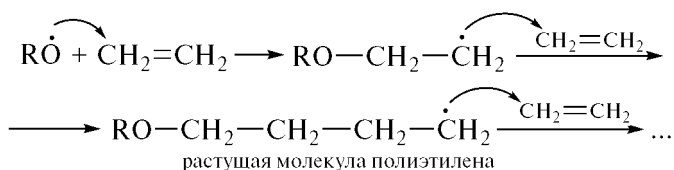
Однако благодаря катализатору равновесие устанавливается быстрее. В синтезе аммиака применяется не чисто железный катализатор, а с добавками оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Эти оксиды служат *промоторами*.

***Промоторы — это вещества, сами по себе не являющиеся катализаторами данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.***

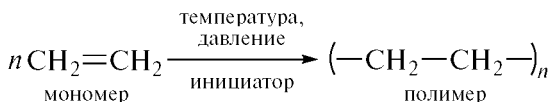
В производстве серной кислоты для получения  $\text{SO}_3$  раньше в качестве катализатора использовали металлическую платину. На современных сернокислотных заводах работают значительно более дешевые ванадиевые катализаторы ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) с добавками  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Среди веществ, которые не следует путать с катализаторами, следует упомянуть *инициаторы* химических реакций. В отличие от катализаторов, инициаторы расходуются в ходе реакции, но их требуется очень немного, по-

сколько они служат всего лишь «спусковым крючком» начала химического процесса. Например, полимеризацию этилена можно осуществить в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распадаться с образованием свободных радикалов — частиц с неспаренным электроном. Такой активный радикал (например,  $RO\cdot$ ), присоединяясь к единственной молекуле этилена, способен вызвать множество последующих реакций присоединения других молекул этилена:



В более короткой форме реакцию получения полиэтилена можно выразить уравнением:



Индекс  $n$  в формуле полимера называется степенью полимеризации (значение  $n$  может достигать десятков тысяч). В результате происходящей сшивки молекул этилена образуются длинные макромолекулы полиэтилена с молекулярной массой от 30 000 до 800 000 в зависимости от условий реакции. На конце каждой такой гигантской молекулы имеется «пришитый» к ней инициатор, однако его содержание в общей массе полиэтилена ничтожно мало.

**Инициаторы — вещества, в ряде случаев необходимые для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, однако их требуется намного меньше, чем реагентов.**

Впрочем, инициирование возможно и на поверхности гетерогенного катализатора. В этом случае говорят уже не об инициаторах, а о *катализаторах полимеризации* — такие тоже широко применяются в химической промышленности.

Инициаторы часто путают с катализаторами. Посмотрите опыт «в» в конце параграфа — это реакция иода с

алюминием, для которой вода является *инициатором*. Иод медленно взаимодействует с водой (по реакции *диспропорционирования* — § 5.8), образуя кислоты. Эти кислоты растворяют защитную оксидную пленку на металле и начинается бурная реакция алюминия с иодом:  $2\text{Al} + 3\text{I}_2 = 2\text{AlI}_3$ . Разумеется, вода *расходуется* в этих химических превращениях, поэтому она не является катализатором, как сказано в описании опыта.

В одном параграфе невозможно рассмотреть все многообразие каталитических реакций, известных в неорганической и органической химии, в биохимии (ферментативный катализ), в технике (автомобильные катализаторы дожигания выхлопных газов) и т. д. Здесь мы ставили задачу разобрататься лишь в некоторых ключевых вопросах, а именно:

- Что общего в действии всех катализаторов?
- На что способен влиять катализатор (энергия активации, механизм реакции), а на что повлиять не может (тепловой эффект реакции).
- Каким образом катализатор способен оставаться неизменным в ходе реакции, хотя активно в ней участвует?
- В чем различие между гомогенным и гетерогенным катализом?
- От чего зависит активность гетерогенного катализатора?
- Влияет или не влияет катализатор на положение равновесия в обратимых реакциях?
- Что такое ингибиторы?
- В чем различие между катализаторами, промоторами и инициаторами?

Рекомендуем читателю еще раз вернуться к этим вопросам и ответить на них самостоятельно для закрепления пройденного материала.

### **Интернет:**

Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов:

1. <http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Неорганическая химия. Видеоопыты → ...

а) ... → Кинетика химических реакций → 1. Влияние ингибиторов на скорость химических реакций.

б) ... → Кинетика химических реакций → 2. Влияние катализаторов на скорость химических реакций.

в) ... → Галогены → 13. Получение иодида алюминия (вода — *инициатор*, а не катализатор реакции).

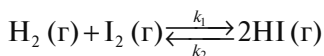
2. <http://school-collection.edu.ru> → Коллекции → Предметные коллекции. Химия → Органическая химия. Видеоопыты → ...

г) ... → Непредельные углеводороды → Получение этилена из этилового спирта.

д) ... → Спирты. Фенолы → Окисление этилового спирта оксидом меди (II).

## § 9.7. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

Химические реакции, которые протекают со сравнимыми скоростями в обоих направлениях, называются *обратимыми*. В таких реакциях образуются равновесные смеси реагентов и продуктов, состав которых далее уже не меняется со временем. Например, при нагревании происходят следующие обратимые превращения трех веществ:



У этой равновесной системы есть замечательное свойство: ее состав не зависит от способа получения. Можно нагревать смесь газообразных водорода и иода, а можно взять для опыта чистый HI — результат будет одним и тем же: образуется равновесная смесь трех веществ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ , HI) одного и того же состава. Для внешнего наблюдателя в такой системе химические превращения не происходят, но на самом деле здесь постоянно идут прямая и обратная реакции. Рассмотрим эту систему с точки зрения химической кинетики.

Допустим, для опыта взяли газообразные водород и иод. В первый момент времени еще нет HI, поэтому идет только прямая реакция, скорость которой ( $v_{\text{пр}}$ ) выражается кинетическим уравнением:

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Здесь  $k_1$  — константа скорости *прямой* реакции. Постепенно в смеси накапливается продукт реакции HI. Но в этих же условиях иодистый водород с заметной скоростью разлагается на исходные вещества:  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Скорость *обратной* реакции ( $v_{\text{обр}}$ ) выражается кинетическим уравнением с константой скорости  $k_2$ :

$$v_{\text{обр}} = k_2[\text{HI}]^2$$

Когда иодистого водорода образуется уже достаточно много (т. е. когда его концентрация достигнет определенной величины), скорости прямой и обратной реакции выравниваются:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

В этом случае говорят, что наступило *химическое равновесие*. Количество содержащихся в равновесной системе веществ  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и HI теперь не меняется со временем, если нет внешних воздействий на систему.

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

Химическое равновесие носит *динамический* характер. Например, в приведенной реакции HI постоянно образуется и расходуется. Если добавить в такую равновесную смесь радиоактивный иод, то он быстро распределяется между молекулами  $\text{I}_2$  и HI. Это говорит о постоянном переходе атомов иода из исходного вещества в продукт реакции и обратно.

Можно ли изменить состояние химического равновесия? Иными словами, можно ли сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов или в сторону образования исходных веществ?

Ответ на этот вопрос подсказывают кинетические уравнения прямой и обратной реакций. Если добавлять в равновесную систему извне «лишний» водород, то возрастет величина молярной концентрации  $[\text{H}_2]$  в кинетическом уравнении прямой реакции. Следовательно, увеличится

скорость прямой реакции  $v_{\text{пр}}$ , а скорость обратной реакции  $v_{\text{обр}}$  останется неизменной. В итоге израсходуется какая-то часть добавленного водорода, а равновесие сместится *вправо*, то есть в сторону образования продукта реакции. Такой же эффект даст и введение в систему дополнительных порций  $I_2$ .

Напротив, добавление  $HI$  приведет к сдвигу равновесия *влево*. Это подтверждает кинетическое уравнение обратной реакции ( $v_{\text{обр}}$ ): она получит преимущество, поскольку возрастет величина  $[HI]^2$ .

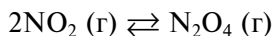
Мы можем заметить важную закономерность: при попытке воздействовать на равновесную систему она «сопротивляется» такому воздействию. Действительно, добавление в равновесную систему  $H_2$  или  $I_2$  приводит к увеличению их расходования в прямой реакции. В итоге  $H_2$  или  $I_2$  в системе окажется меньше, чем было добавлено, зато возрастает количество  $HI$ . Наоборот, добавление  $HI$  приводит к более быстрому его расходованию в обратной реакции. Такая способность равновесных систем «сопротивляться» внешним воздействиям носит общий характер и известна под названием *принципа Ле Шателье*:

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

В некоторых учебных пособиях формулировку принципа Ле Шателье упрощают: *равновесная система, на которую оказывают воздействие, смещает равновесие так, чтобы уменьшить влияние этого воздействия*. На самом деле не всякое воздействие может приводить к смещению равновесия, а только *определяющее*. Например, рассмотрим ту же реакцию между  $H_2$  и  $I_2$ . Давление в данной конкретной системе не является определяющим фактором, поскольку в прямой и обратной реакциях образуется одинаковое количество молей газа. В итоге с изменением давления ни одна из реакций не получает преимущества (концентрации всех газов меняются одинаково) и положение равновесия остается прежним. Таким образом, для смещения равновесия надо изменять только те параметры, которые являются для данной реакции *определяющими*. В рассмотренном случае давление не является таким фактором.



Приведем пример реакции, в которой важным для положения равновесия фактором является давление. Она тоже происходит в газовой фазе:



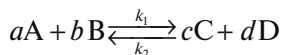
При комнатной температуре  $\text{NO}_2$  — темно-коричневый газ (часто его называют «бурым» газом). Продукт его димеризации  $\text{N}_2\text{O}_4$  бесцветен. Оба газа при обычных условиях присутствуют в смеси, т. е. находятся в химическом равновесии. Если увеличивать в такой равновесной химической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

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{NO}_2]^2 \quad v_{\text{обр}} = k_2[\text{N}_2\text{O}_4]$$

Происходящий при этом сдвиг равновесия вправо можно наблюдать экспериментально: при сжатии смеси газов она светлеет, поскольку уменьшается концентрация окрашенного  $\text{NO}_2$  и возрастает концентрация бесцветного  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

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

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



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

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

При наступлении равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равны ( $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ ) и можно записать:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

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

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}$$

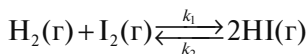
В предыдущем уравнении достаточно перенести в левую часть  $k_2$ :

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

а из полученного уравнения уже легко получается выражение для константы равновесия  $K_p$ :

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

Это не что иное, как математическая запись *закона действующих масс для химического равновесия*. Например, для рассмотренной выше реакции:



$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Константа равновесия определяется экспериментально.

***Численное значение  $K_p$  характеризует положение равновесия при данной температуре и не меняется с изменением концентраций реагирующих веществ.***

До сих пор мы использовали кинетические уравнения для выяснения вопроса о сдвиге химического равновесия в ту или иную сторону. И хотя далеко не для всех реакций их кинетические уравнения соответствуют химическим уравнениям, *качественно* определить направление смеще-

ния равновесия таким способом удастся. Например, для сложной гетерогенной химической реакции



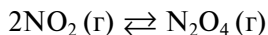
можно предсказать, что изменение давления не приведет к смещению равновесия. Здесь скорости прямой и обратной реакции зависят в основном от концентраций газов (которые при изменении давления меняются одинаково), а твердые вещества не входят в кинетические уравнения.

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{CO}]; \quad v_{\text{обр}} = k_2[\text{CO}_2]$$

Теплоту тоже можно рассматривать как «продукт» реакции. Следовательно, нагревание такой равновесной смеси должно приводить к активизации обратной реакции и смещению равновесия *влево* — в сторону образования исходных  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CO}$ .

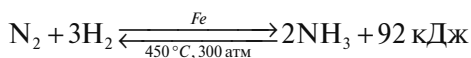
Наоборот, отведение образующегося тепла (понижение температуры) будет уменьшать скорость обратной реакции и равновесие сдвинется *вправо* — в сторону продуктов  $\text{FeO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Можно не пользоваться для решения таких вопросов кинетическими уравнениями, а прямо применить принцип Ле Шателье. Действительно, при нагревании равновесной системы с оксидами железа она должна сопротивляться этому воздействию — то есть замедлять прямую реакцию, идущую с выделением тепла. Точно так же (без кинетических уравнений) можно решать вопрос о смещении равновесия при увеличении давления в системе:



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

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



Во всех рассмотренных до сих пор реакциях, кроме синтеза аммиака, кинетические уравнения прямых и обратных реакций соответствовали их химическим уравнениям. Но получение аммиака и обратная реакция его разложения — это сложные, многостадийные процессы, состоящие на самом деле из нескольких элементарных стадий. Поэтому выражение для константы равновесия в синтезе аммиака нельзя записать на основании формального закона действующих масс. Выражение для  $K_p$  в таких случаях можно получить, только опираясь на экспериментальные данные.

Однако принцип Ле Шателье позволяет качественно подобрать условия, наиболее подходящие для сдвига равновесия вправо, то есть в сторону максимально возможного содержания аммиака в равновесной смеси. Это имеет большое практическое значение — ведь чем больше равновесие сдвинуто вправо, тем больше аммиака можно получать в промышленной установке.

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

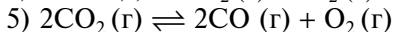
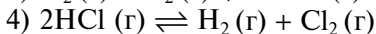
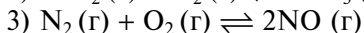
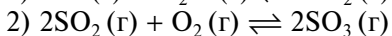
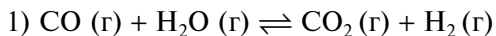
В промышленности находят компромисс — давление в аппаратах синтеза аммиака держат настолько высоким, насколько может выдержать их конструкция, а температуру выбирают средней, при которой равновесие в системе наступает достаточно быстро и в то же время не слишком сильно смещено в сторону исходных веществ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

он ускоряет наступление химического равновесия. Как вы уже знаете, катализаторы одинаково хорошо ускоряют как прямую, так и обратную реакции, поэтому *добавление катализатора не может изменить положение равновесия, но способствует более быстрому его достижению.*

Промышленное получение аммиака из атмосферного азота имеет огромное значение для современной цивилизации. Азот — весьма инертное вещество, и его соединения в виде полезных ископаемых (селитр) встречаются очень редко. В то же время растения нуждаются в азоте, поэтому современное сельское хозяйство требует интенсивного применения все большего количества азотных удобрений, которые делают на основе аммиака. Также аммиак служит сырьем для производства азотной кислоты, а уже с участием  $\text{HNO}_3$  осуществляются многие другие важнейшие промышленные процессы — от получения лекарств и взрывчатых веществ до переработки ядерного топлива.

### Задачи

**9.22.** В каких реакциях изменение давления окажет влияние на смещение равновесия?

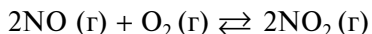


**9.23.** В какой из реакций предыдущей задачи повышение давления приводит к сдвигу равновесия влево?

**9.24\* (ФМШ).** Реакция протекает по уравнению:  $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ . Константа равновесия равна 0,25. Найдите равновесные концентрации, если начальная концентрация  $[\text{A}]_{\text{н}} = 4$  моль/л.

*Примечание:* если задача не решается, воспользуйтесь подсказкой в конце раздела. Но не торопитесь и подумайте еще — ведь на экзамене подсказок не будет!

**9.25.** Рассчитайте, во сколько раз изменятся скорости прямой и обратной реакции в равновесной системе:

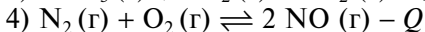
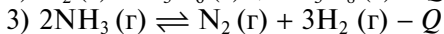
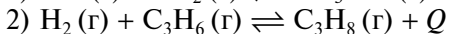
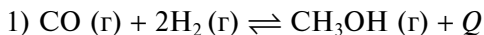


при увеличении давления вдвое. Исходя из результатов расчета, решите, как отразится такое изменение давления на положении равновесия.

*Примечание:* для расчета можно брать любые исходные концентрации веществ — результат от этого не изменится. Исследуйте задачу и убедитесь в этом сами.

**9.26.** Примените принцип Ле Шателье к условиям и вопросу задачи 9.25. Убедитесь в том, что вывод о направлении смещения равновесия качественно совпадает с результатом количественного расчета.

**9.27.** В какой из четырех реакций равновесие больше всего сместится вправо при одновременном повышении температуры и понижении давления?



\* *Подсказка к задаче 9.24.* Необходимо найти равновесные концентрации  $[\text{A}]_p$  и  $[\text{B}]_p$ . Пусть  $[\text{B}]_p = x$  моль/л. Подумайте, чему в таком случае будет равна  $[\text{A}]_p$ ? Учтите, что на образование одной молекулы В надо «потратить» две молекулы А. Когда  $[\text{A}]_p$  и  $[\text{B}]_p$  будут выражены через «х», подставьте их в выражение для константы равновесия. Получится квадратное уравнение, решением которого будут два корня. Один из них имеет неправдоподобное значение и может считаться ложным. Зато другой корень позволяет получить решение задачи. Сделайте проверку: подставьте полученные значения  $[\text{A}]_p$  и  $[\text{B}]_p$  в константу равновесия и убедитесь, что получается именно 0,25.

## ПОСЛЕСЛОВИЕ

Итак, уважаемый читатель, вы теперь знакомы со многими фактами и теориями, составляющими фундамент современной химии. Конечно, до конца пути еще далеко, если вообще можно говорить о каком-то «конечном пункте» в познании окружающего мира. Скорее ситуацию образно можно сравнить с тем, как если бы вы, затратив немалый труд, поднялись из долины на гору, с которой вдруг открылся вид на новые высокие горы. Эти новые вершины не что иное, как многочисленные специализированные разделы химии — неорганическая, органическая, физическая, аналитическая, квантовая, медицинская, коллоидная, криминалистическая, биохимия и еще много других. Теперь путь к ним для вас открыт.

Например, знание законов химического равновесия (последняя глава нашей книги) открывает прямую дорогу к изучению таких интересных вещей, как теория электролитической диссоциации, кислотность и основность, шкала рН, обменные реакции в растворах — иными словами, ко всему тому, что называется химией растворов (надеемся, этот материал появится в последующих изданиях книги). Знание об окислительных и восстановительных свойствах веществ помогут вам в детальном изучении неорганической химии. Знания о строении атома и волновая модель атома чрезвычайно пригодятся при изучении органической химии — одного из наиболее оснащенных теорией разделов химии, и т.д.

Мы желаем вам успехов на этом пути. Будем признательны за предложения и замечания по содержанию книги. Свои отзывы присылайте в издательство и авторам по адресу [manuilov.a@yandex.ru](mailto:manuilov.a@yandex.ru).

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ОКРУГЛЕННЫЕ)

	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
H <sup>+</sup>		18	36,5	81	128	63	34	82	98	62	98	78
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		35	53,5	98	145	80	68	116	132	96	149	112
Na <sup>+</sup>	62	40	58,5	103	150	85	78	126	142	106	164	122
K <sup>+</sup>	94	56	74,5	119	166	101	110	158	174	138	212	154
Ba <sup>2+</sup>	153	171	208,0	197	391	261	169	217	233	197	601	213
Ca <sup>2+</sup>	56	74	111,0	200	294	164	72	120	136	100	310	116
Mg <sup>2+</sup>	40	58	95,0	184	278	148	56	104	120	84	262	100
Al <sup>3+</sup>	102	78	133,5	267	408	213	150	294	342	234	122	282
Cr <sup>3+</sup>	152	103	158,5	292	433	238	200	344	392	284	147	332
Fe <sup>2+</sup>	72	90	127,0	216	310	180	88	136	152	116	358	132
Fe <sup>3+</sup>	160	107	162,5	296	437	242	208	352	400	292	151	340
Mn <sup>2+</sup>	71	89	126,0	215	309	179	87	135	151	115	355	131
Zn <sup>2+</sup>	81	99	136,0	225	319	189	97	145	161	125	385	141
Cu <sup>2+</sup>	80	98	135,0	224	318	188	96	144	160	124	382	140
Ag <sup>+</sup>	232	125	143,5	188	235	170	248	296	312	276	419	292
Pb <sup>2+</sup>	223	241	278,0	367	461	331	239	287	303	267	811	283



## Приложение 2

### ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вещество: «Р» — растворимо, «Н» — нерастворимо, «М» — малорастворимо, «—» — в водной среде разлагается, «?» — нет данных о существовании соединения.

Ион	ОН <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
H <sup>+</sup>		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	—
K <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Na <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag <sup>+</sup>	?	Р	Н	Н	Н	М	Н	?	Н
Ba <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н
Ca <sup>2+</sup>	М	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н
Mg <sup>2+</sup>	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н
Zn <sup>2+</sup>	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н
Cu <sup>2+</sup>	Н	Р	Р	Н	?	Р	Н	?	Н
Hg <sup>2+</sup>	?	Р	Р	Н	Н		?	?	Н
Pb <sup>2+</sup>	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Fe <sup>2+</sup>	Н	Р	Р	—	Н	Р	Н	Н	Н
Fe <sup>3+</sup>	Н	Р	Р	—	?	Р	?	?	Н
Al <sup>3+</sup>	Н	Р	Р	—	?	Р	?	?	Н
Cr <sup>3+</sup>	Н	Р	Р	—	—	Р	?	?	Н

*Приложение 3*

**ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ( $\chi$ )  
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПО Л. ПОЛИНГУ<sup>1</sup>**

№	Элемент	$\chi$	№	Элемент	$\chi$	№	Элемент	$\chi$
1	H	2,20	21	Sc	1,36	41	Nb	1,6
2	He	—	22	Ti	1,54	42	Mo	2,16
3	Li	0,98	23	V	1,63	43	Tc	2,10
4	Be	1,57	24	Cr	1,66	44	Ru	2,2
5	B	2,04	25	Mn	1,55	45	Rh	2,28
6	C	2,55	26	Fe	1,83	46	Pd	2,20
7	N	3,04	27	Co	1,88	47	Ag	1,93
8	O	3,44	28	Ni	1,91	48	Cd	1,69
9	F	3,98	29	Cu	1,90	49	In	1,78
10	Ne	—	30	Zn	1,65	50	Sn	1,96
11	Na	0,93	31	Ga	1,81	51	Sb	2,05
12	Mg	1,31	32	Ge	2,01	52	Te	2,1
13	Al	1,61	33	As	2,18	53	I	2,66
14	Si	1,90	34	Se	2,55	54	Xe	2,60
15	P	2,19	35	Br	2,96	55	Cs	0,79
16	S	2,58	36	Kr	—	56	Ba	0,89
17	Cl	3,16	37	Rb	0,82	57	La	1,10
18	Ar	—	38	Sr	0,95	58	Ce	1,12
19	K	0,82	39	Y	1,22	59	Pr	1,13
20	Ca	1,00	40	Zr	1,33	60	Nd	1,14

<sup>1</sup> Данные из справочного издания: CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition / Ed. D.R. Lide., Taylor & Francis: CRC Press, 2007, P. 9.77.

№	Элемент	$X$	№	Элемент	$X$	№	Элемент	$X$
61	Pm	—	73	Ta	1,5	85	At	2,2
62	Sm	1,17	74	W	1,7	86	Rn	—
63	Eu	—	75	Re	1,9	87	Fr	0,7
64	Gd	1,20	76	Os	2,2	88	Ra	0,9
65	Tb	—	77	Ir	2,2	89	Ac	1,1
66	Dy	1,22	78	Pt	2,2	90	Th	1,3
67	Ho	1,23	79	Au	2,4	91	Pa	1,5
68	Er	1,24	80	Hg	1,9	92	U	1,7
69	Tm	1,25	81	Tl	1,8	93	Np	1,3
70	Yb	—	82	Pb	1,8	94	Pu	1,3
71	Lu	1,0	83	Bi	1,9			
72	Hf	1,3	84	Po	2,0			

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

*Авогадро число* (или постоянная Авогадро):  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  частиц вещества (см. также *Моль*).

*Авогадро закон* — см. *Закон Авогадро*.

*Адсорбция* — концентрирование какого-либо вещества на поверхности раздела фаз. Например, концентрирование молекул газа (адсорбата) на твердой поверхности (адсорбенте). В качестве адсорбентов используют, как правило, пористые тела с сильно развитой поверхностью (пример — активированный уголь). Адсорбция может быть результатом действия только физических сил между частицами вещества, но может сопровождаться и химическим взаимодействием адсорбата с адсорбентом (хемосорбция).

*а. е. м.* — см. *Атомная единица массы*.

*Активированный комплекс* — см. *Переходное состояние*.

*Акцепторные (электроноакцепторные свойства)* — способность атомов элемента притягивать (удерживать) электроны. Количественной мерой акцепторных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

*Аллотропия* — явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Эти простые вещества, различные по строению и свойствам, называются аллотропными формами, или аллотропными модификациями. Например, графит и алмаз — две аллотропные формы (модификации) углерода, молекулярный кислород и озон — две аллотропные модификации кислорода. При определенных условиях аллотропные модификации могут переходить друг в друга.

*Аморфное вещество* — некристаллическое вещество, то есть вещество, не имеющее кристаллической решетки. Примеры: бумага, пластмассы, резина, стекло, а также все жидкости.

*Амфотерность* — способность некоторых химических соединений проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от веществ, которые с ними реагируют. Амфотерные вещества (амфолиты) ведут себя как кислоты по отношению к основаниям и как основания — по отношению к кислотам.

*Амфолиты* — то же, что *Основания амфотерные*. См. также *Амфотерность*.

*Анионы* — отрицательно заряженные ионы.

*Атом* — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атом построен из субатомных частиц — протонов, нейтронов, электронов.

*Атомная единица массы* (а. е. м.) — ровно  $1/12$  часть массы атома углерода  $^{12}_6\text{C}$ , в ядре которого 6 протонов и 6 нейтронов, а в электронной оболочке 6 электронов. Другое название — углеродная единица. Единица, в которой измеряют массу атомов, молекул и субатомных частиц. См. также *Относительная атомная масса* и *Атомный вес*.

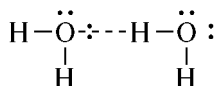
*Атомный вес* (в численном выражении то же, что *Относительная атомная масса*) — масса атома какого-либо элемента, выраженная в *атомных единицах массы* (углеродных единицах). Атомный вес элемента равен среднему значению из атомных весов всех его природных изотопов с учетом их распространенности (см. § 2.4). В ИЮПАК (IUPAC) постоянно действует Комиссия по относительной распространенности изотопов и атомным весам (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, сокращенно — CIAAW).

*Атомный номер* — то же, что порядковый номер элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Атомный номер численно равен положительному заряду ядра этого элемента, то есть числу протонов в ядре данного элемента.

*Валентность* — число электронных пар, с помощью которых атом данного элемента связан с другими атомами.

*Вещество*. В естествознании существует ряд понятий, которым трудно дать строгое определение. Вещество — одно из таких понятий. В общем смысле оно используется для обозначения того, что заполняет пространство и имеет массу. В более узком смысле вещество — это то, из чего состоят окружающие нас предметы. В химии чаще используется понятие конкретного вещества — хлорид натрия, сульфат кальция, сахар, бензин и т. д. См. также *Простое вещество*, *Сложное вещество*, *Смесь*.

*Водородная связь* — донорно-акцепторная связь, образуемая между электроотрицательным атомом (N, O, F) и атомом водорода, связанным химической связью с другим электроотрицательным атомом. Например, водородная связь между молекулами воды (обозначена пунктиром):



Водородная связь — один из видов межмолекулярных (а в органических молекулах — и внутримолекулярных) связей. Водородная связь не такая прочная, как ковалентная или ионная. При ее возникновении число связей, образуемых атомом Н, превышает его формальную валентность.

*Восстановление* (вещества) — химическая реакция, при которой электроны передаются данному веществу.

*Восстановитель* — вещество, способное отдавать электроны другому веществу (окислителю).

*Газовая постоянная*.  $R = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}$ . В системе СИ, где объем измеряется в  $\text{м}^3$ , а давление в Па (паскалях),  $R = 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ . См. также *Клапейрона—Менделеева уравнение*.

*Гетерогенные реакции* — химические реакции между веществами, находящимися в разных фазах (разных агрегатных состояниях вещества). Например, реакция горения угля — гетерогенная реакция между твердым углеродом и газообразным кислородом. Реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой — гетерогенная реакция между твердым цинком и раствором HCl. Гетерогенные реакции протекают не в объеме, а на границе раздела фаз — в этом их принципиальное отличие от *Гомогенных* реакций.

*Гибридизация*. Теоретическое представление, с помощью которого удаётся связать между собой физическую картину строения атома и определяемую опытным путем геометрию молекул (см. *Рентгеноструктурный анализ*). Например, атом углерода имеет  $s$ - и  $p$ -орбитали, но в молекуле  $\text{CH}_4$  не удалось опытным путем обнаружить отдельных связей, образованных  $s$ -электронами, и отдельных связей, образованных  $p$ -электронами (все связи в  $\text{CH}_4$  одинаковы). Поэтому принято, что одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали «смешиваются» (гибридизуются), образуя 4 новые, совершенно одинаковые орбитали (четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали). Эти четыре гибридные орбитали перекрываются с электронными оболочками четырех атомов Н. Геометрическую формулу образовавшейся молекулы предсказывают исходя из правила, что гибридные орбитали в молекуле стремятся расположиться на максимальном расстоянии друг от друга. Например, для четырех  $sp^3$ -гибридных орбиталей это тетраэдр. В тех случаях, когда одна или две  $p$ -орбитали *не участвуют* в гибридизации, они остаются в негибризованном виде и либо не несут электронов, либо участвуют в связывании другого типа (двойные и тройные связи). Это соответственно  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации. В различных гибридизациях вместе с  $s$ - и  $p$ -орбиталями могут участвовать также и  $d$ -орбитали

( $sp^3d$ - и  $sp^3d^2$ -гибридизации). Тип гибридизации атома часто определяют с помощью его *Орбитальной диаграммы*.

*Гидратация* — связывание молекул (атомов, ионов вещества) с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды.

*Гидраты* — соединения вещества с водой, имеющие постоянный или переменный состав и образующиеся в результате гидратации.

*Гидрокси-группа* — группа ОН.

*Горение* — быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света.

*Гомогенные реакции* — химические реакции, протекающие в однородной фазе. Обычно это реакции либо в газовой фазе (реакции между газами), либо в жидкой фазе (реакции между растворами). Гомогенные реакции протекают во всем объеме реакционного сосуда — в этом их принципиальное отличие от *Гетерогенных* реакций.

*Грам-моль* — см. *Молярная масса*.

*Дефект массы* — уменьшение массы атома по сравнению с суммарной массой всех отдельно взятых составляющих его элементарных частиц, обусловленное энергией их связи в атоме.

*Дистилляция* — то же, что *Перегонка*.

*Диффузия* (от лат. diffusio — распространение) — самопроизвольное выравнивание концентрации веществ в смеси, обусловленное тепловым движением молекул. Перенос частиц вещества, приводящий к выравниванию его концентрации в первоначально неоднородной системе. Искусственное перемешивание смеси действует в том же направлении.

*Длина волны* — расстояние между соседними пиками волны (например, волны электромагнитного излучения).

*Донорные (электронодонорные) свойства* — способность атомов элемента отдавать свои электроны другим атомам. Количественной мерой донорных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

*Закон Авогадро*. Равные объемы любых газов (при одинаковых температуре и давлении) содержат равное число молекул. 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

*Закон сохранения массы*. Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

*Заряд ядра* — положительный заряд атомного ядра, равный числу протонов в ядре данного элемента. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева равняется заряду ядра атома этого элемента.

*Изотопы* — атомные разновидности одного и того же элемента. Изотопы состоят из атомов с одинаковым *Зарядом ядра* (то есть с одинаковым числом протонов), но с разными относительными атомными массами (то есть с разным числом нейтронов в ядре). Очень многие элементы в природе находятся в виде смеси из нескольких изотопов.

*Ингибиторы* — вещества, замедляющие химические реакции.

*Индикаторы* (кислотно-основные) — вещества сложного строения, имеющие разную окраску в растворах кислот и оснований. Бывают индикаторы и для других веществ (не кислотно-основные). Например, крахмал — индикатор на появление в растворе иода (дает синюю окраску).

*Инициаторы* — вещества, добавление которых к реагентам в ряде случаев необходимо для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, поэтому их не надо путать с *Катализаторами*.

*Ионная связь* — предельный случай полярной ковалентной связи. Условно принято, что связь между атомами с разностью электроотрицательностей больше 2,0 (по шкале Полинга) считается ионной.

*Ионы* — отрицательно или положительно заряженные частицы, образующиеся при присоединении или отдаче электронов атомами элементов (или группами атомов). Ионы бывают однозарядные (1+ или 1–), двухзарядные (2+ или 2–), трехзарядные и т.д. См. также *Катионы* и *Анионы*.

*ИЮПАК (IUPAC)* — Международный союз теоретической (чистой) и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry). Организация, созданная в 1919 году. Входит в Международный совет научных союзов. Координирует исследования, требующие международного согласования, контроля и стандартизации, рекомендует и утверждает химическую терминологию.

*Катализаторы* — вещества, способные ускорять химические реакции, сами оставаясь при этом неизменными.

*Катионы* — положительно заряженные ионы.



*Квант* — определенное количество («порция») энергии, которое способна отдать или поглотить физическая система (например, атом) в одном акте изменения состояния. Квант света — порция световой энергии — называется фотоном.

*Квантовые числа* — описывают состояние конкретного электрона в электронном облаке атома:

— *Главное* ( $n$ ) — показывает, на каком электронном уровне, начиная от ближайшего к ядру (1, 2, 3...), находится данный электрон;

— *Вспомогательное* или *Орбитальное* ( $l$ ) — показывает вид подуровня ( $s$ -подуровень,  $p$ -подуровень,  $d$ -подуровень,  $f$ -подуровень);

— *Магнитное* ( $m$ ) — указывает на пространственную ориентацию орбитали во внешнем магнитном поле ( $p_x$ -орбиталь,  $p_y$ -орбиталь и т.д.):

— *Спиновое* ( $s$ ) — показывает, какое из двух возможных (разрешенных) состояний занимает электрон на данной орбитали.

*Кислота* — сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода, которые могут быть замещены атомами (ионами) металлов. Оставшаяся часть молекулы кислоты называется кислотным остатком. Еще одно определение кислоты — вещество, распадающееся в растворе с образованием ионов водорода  $H^+$ . Кислотные свойства веществ не обязательно исчерпываются способностью давать в растворе ионы водорода.

*Кислотный остаток* — см. *Кислота*.

*Клапейрона—Менделеева уравнение*:  $PV = nRT$ . В этом уравнении:  $n$  — число молей газа;  $P$  — давление газа (атм);  $V$  — объем газа (в литрах);  $T$  — абсолютная температура газа (в кельвинах);  $R$  — газовая постоянная (0,0821 л · атм/моль · К). Если вычисления проводят в системе СИ, то объем измеряется в м<sup>3</sup>, а давление в Па (паскалях). В последнем случае газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/К · моль.

*Ковалентная связь* — связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар. неполярная ковалентная связь образуется между атомами одного вида или между атомами с близкими значениями электроотрицательности. Полярная ковалентная связь образуется между двумя атомами в том случае, если их электроотрицательности не одинаковы.

*Концентрация* — относительное количество какого-либо вещества в растворе. Например, *Процентная концентрация* — то же, что и *Массовая доля растворенного вещества* — отношение массы рас-

творенного вещества к массе раствора, выраженное в процентах. *Молярная концентрация* — отношение числа молей растворенного вещества к общему объему раствора (единица — моль/л).

*Координационное число* — к каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц. Это различное для разных кристаллов число соседних частиц называется координационным числом.

*Кристалл* — твердое вещество, в котором атомы, ионы или молекулы расположены в пространстве регулярно, практически бесконечно повторяющимися группами.

*Кристаллизация* — образование кристаллической фазы из любой некристаллической. Например, выделение кристаллов из насыщенного раствора вещества. Один из способов очистки вещества путем осаждения его из насыщенного раствора. Обычно насыщенный раствор вещества готовится при повышенной температуре. При охлаждении раствор становится пересыщенным и чистые кристаллы выпадают в осадок. Примеси, по которым раствор остается ненасыщенным, остаются в растворителе и отфильтровываются от кристаллов.

*Кристаллическая решетка*. Кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных точках пространства кристалла. При мысленном соединении этих точек линиями получается пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы (точнее, их геометрические центры), называются узлами кристаллической решетки. В узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Кристаллическая решетка состоит из совершенно одинаковых элементарных ячеек (см. *Элементарная ячейка*).

*Кристаллогидраты* — кристаллические гидраты (соединения вещества с водой), имеющие постоянный состав. Выделяются из растворов многих веществ, особенно солей.

*Льюиса формулы* — то же, что и *Структурные формулы* молекул, но с изображением связей между атомами не черточками, а точками, каждая из которых обозначает один электрон. Например,  $\text{:N}::\text{N}:$  — молекула азота  $\text{N}_2$ . В отличие от структурных формул, возможны формулы Льюиса и для отдельных атомов. Например  $\text{H}\cdot$  — атом водорода ( $\text{H}:\text{H}$  — молекула водорода  $\text{H}_2$ ).

*Массовая доля растворенного вещества* — см. *Концентрация*.

*Массовое число (A)* — сумма числа протонов ( $Z$ ) и нейтронов ( $N$ ) в ядре атома какого-либо элемента ( $A = Z + N$ ).

*Металлическая связь* — химическая связь в кристалле между положительно заряженными ионами металла посредством свободно перемещающихся (по всему объему кристалла) электронов с внешних оболочек атомов металла.

*Молекула* — наименьшая частица какого-либо вещества, определяющая его химические свойства и способная к самостоятельному существованию. Молекулы состоят из атомов.

*Молекулярная орбиталь* — электронное облако, образующееся при слиянии внешних электронных оболочек атомов (атомных орбиталей) при образовании между ними химической связи. Молекулярные орбитали образуются при слиянии двух или нескольких атомных орбиталей. Число молекулярных орбиталей всегда равно числу взаимодействующих атомных орбиталей. Все валентные электроны связывающихся атомов располагаются на вновь образованных молекулярных орбиталях.

*Молекулярность реакции* — число исходных частиц (например молекул, ионов), одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают *Мономолекулярные*, *Бимолекулярные* и *Тримолекулярные* реакции. Иногда (но не всегда) молекулярность реакции совпадает с *Порядком реакции*.

*Моль* — количество вещества, равное  $6,022 \cdot 10^{23}$  структурных единиц данного вещества: молекул (если вещество состоит из молекул), атомов (если это атомарное вещество), ионов (если вещество является ионным соединением). Число  $6,022 \cdot 10^{23}$  называется постоянной Авогадро или числом Авогадро.

*Молярная концентрация* — см. *Концентрация*.

*Молярная масса* — масса одного моля вещества в граммах называется молярной массой или грамм-молем (размерность г/моль). Численное выражение молярной массы (грамм-моля) в граммах совпадает с молекулярным весом (или атомным, если вещество состоит из атомов) в единицах а. е. м.

*Молярность* (раствора) — концентрация раствора, выраженная в молях растворенного вещества на 1 л раствора. Обозначается буквой М. Например, 1 М NaOH — это раствор NaOH с концентрацией 1 моль/л.

*Монокристалл* — кристалл вещества, во всем объеме которого *Кристаллическая решетка* однородна, то есть не имеет дефектов. Монокристаллы часто прозрачны и обычно имеют правильную форму.

*Нейтрализация* — см. *Типы химических реакций*.

*Нейтрон* — электрически нейтральная элементарная частица с массой примерно  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг или 1,00867 а. е. м. Нейтроны вместе с протонами входят в состав атомных ядер.

*Неподеленная пара* электронов — внешняя электронная пара атома, не участвующая в образовании химической связи.

*Несвязывающая пара* — то же, что *Неподеленная пара* электронов.

*Нормальными условиями* (н. у.) называют температуру  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $273\text{ K}$ ) и давление 1 атм (760 мм ртутного столба или 101 325 Па). Не путать со *Стандартными условиями!*

*Нуклоны* — элементарные частицы (протоны и нейтроны), входящие в состав ядра атома.

*Окисление* (вещества) — химическая реакция, при которой электроны отбираются у данного вещества окислителем.

*Окислитель* — вещество, способное отнимать электроны у другого вещества (восстановителя).

*Оксиды* — сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых — кислород.

*Оксиды кислотные* — оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды.

*Оксиды основные* — оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды.

*Орбиталь* — пространство около ядра, в котором можно обнаружить электрон. За пределами этого пространства вероятность встретить электрон достаточно мала (менее 5 %).

*Орбитальная диаграмма* — то же, что *Электронная формула* элемента, но записанная с помощью нарисованных от руки *Электронных ячеек*, внутри которых электроны изображаются вертикальными стрелками.

*Основание* — сложное вещество, в котором атом (или атомы) металла связаны с гидроксигруппами (ОН-группами). Растворимые основания могут распадаться в растворе с образованием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Основные свойства веществ не обязательно исчерпываются способностью давать в растворе ионы  $\text{OH}^-$ .

*Основание амфотерное* — сложное вещество, способное проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от

партнера по реакции. Амфотерное основание способно отдавать как ионы водорода  $H^+$  в реакциях с обычными основаниями, так и гидроксо-группы  $OH^-$  в реакциях с обычными кислотами. См. также *Амфотерность* и *Амфолиты*.

*Относительная атомная масса* — обозначается символом  $A_r$  ( $r$  — от английского relative — относительный) — отношение массы атома к массе  $1/12$  атома углерода-12 (см. *a. e. m.*). В современной научной литературе наряду с термином «относительная атомная масса» используется термин *Атомный вес* (как синонимы).

*Перегонка* — способ очистки веществ (как правило, жидкостей) путем их испарения в одном сосуде и конденсации паров в другом сосуде. Перегонкой можно разделять жидкости, если их температуры кипения отличаются.

*Переходное состояние* (то же, что *Активированный комплекс*) — короткоживущая группировка атомов, возникающая в химической реакции при переходе от начального состояния (реагенты) в конечное (продукты). Энергия переходного состояния соответствует вершине энергетического барьера, разделяющего реагенты и продукты (см. также *Энергия активации*).

*Периодический закон Д.И. Менделеева*. Свойства элементов периодически изменяются в соответствии с зарядом ядер их атомов.

*Подоболочка* (то же, что *Подуровень*) — часть электронной оболочки, состоящая из орбиталей одного вида. Например, пять  $d$ -орбиталей составляют  $d$ -подоболочку ( $d$ -подуровень), три  $p$ -орбитали —  $p$ -подоболочку ( $p$ -подуровень) и т. д.

*Подуровень* — см. *Подоболочка*.

*Поликристалл* — множество сросшихся монокристаллов кристаллического вещества. Наиболее распространенная форма существования кристаллических веществ. Например, бытовая поваренная соль.

*Поляризация* — разделение положительных и отрицательных зарядов.

*Порядок реакции* — по данному веществу — показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении. Сумма порядков по всем веществам называется общим или суммарным порядком реакции. Например, для реакции  $2NO + O_2 = 2NO_2$ ; кинетическое уравнение  $v = k[NO]^2[O_2]$ ; второй порядок по  $NO$ , первый порядок по  $O_2$ , общий (суммарный) порядок

реакции 3. Для элементарных реакций порядок — целочисленная величина, совпадающая с *Молекулярностью реакции*. Для других реакций порядки определяются только экспериментально, причем они могут иметь как целочисленное, так и дробное (и даже нулевое) значение.

*Постоянная Авогадро* —  $6,022 \cdot 10^{23}$  (см. *Моль*).

*Правило Гунда*. При заселении орбиталей с одинаковой энергией (например, пяти *d*-орбиталей) электроны в первую очередь расселяются поодиночке на вакантных («пустых») орбиталях, после чего начинается заселение орбиталей вторыми электронами.

*Правило октета*. Атомы элементов стремятся к наиболее устойчивой электронной конфигурации. Самая распространенная устойчивая электронная конфигурация — с завершенной внешней электронной оболочкой из 8 электронов (с *октетом* электронов).

*Принцип Паули*. (*Запрет Паули*). Никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором всех четырех квантовых чисел *n*, *l*, *m* и *s*.

*Провал электрона* — то же, что *Проскок электрона*.

*Промоторы* — вещества, сами по себе не являющиеся *Катализаторами* данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора.

*Проскок электрона* — отступления от общей для большинства элементов последовательности заполнения электронных оболочек (*1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d...*).

*Простое вещество* — вещество, которое состоит из атомов только одного элемента или из молекул, построенных из атомов одного элемента. Примеры: железо, кислород, алмаз, аргон, медь и т. д.

*Протон* — устойчивая элементарная частица с элементарным (т. е. наименьшим из возможных) положительным электрическим зарядом и массой  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг (или 1,00728 а. е. м.). Протоны вместе с нейтронами входят в состав атомных ядер. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева равняется числу протонов в ядре атома этого элемента.

*Процентная концентрация* — см. *Концентрация*.

*Растворимость* — способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

*Растворитель.* Из двух или нескольких компонентов раствора растворителем в большинстве случаев называется тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и у раствора в целом.

*Раствор насыщенный* — раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с нерастворившимся веществом.

*Растворы.* Простое определение: однородные молекулярные смеси из двух или более веществ. Более полное определение: растворами называют физико-химические однородные смеси переменного состава, состоящие из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.

*Реагенты* — исходные вещества в химической реакции. Формулы реагентов записываются всегда в левой части уравнения химической реакции.

*Рентгеноструктурный анализ.* Экспериментальный метод определения строения кристаллов и геометрии молекул. Рентгеновское излучение несет еще более высокую энергию, чем *Ультрафиолетовое*, поэтому может проникать в глубь «непрозрачных» твердых тел. Если рентгеновским излучением облучить *Монокристалл* какого-либо вещества, то внутри его рентгеновские лучи рассеиваются и отражаются от атомов, расположенном в строгом порядке, давая тоже упорядоченное изображение на фотопленке. Полученное фотоизображение можно расшифровать таким образом, что получают координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  для каждого атома кристалла в трехмерном пространстве. Соединяя найденные точки линиями, получают точные геометрические изображения молекул вещества.

*Скорость химической реакции* — количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы. Имеет размерность моль/л · с<sup>-1</sup>.

*Сложное вещество* — вещество, которое состоит из молекул, построенных из атомов разных элементов. Примеры: соль, сахар, диоксид углерода, бензин, вода и т. д.

*Смесь* — вещество, состоящее из молекул или атомов двух или нескольких веществ (не важно — простых или сложных). Вещества, из которых состоит смесь, могут быть разделены. Примеры: воздух, морская вода, сплав двух металлов, раствор сахара и т. д.

*Соли* — сложные вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками.

*Соли кислые* — соли, которые помимо ионов металла и кислотного остатка содержат ионы водорода.

*Соли основные* — соли, которые помимо ионов металла и кислотного остатка содержат гидроксильные группы (ОН-группы).

*Стандартная энтальпия образования вещества* — тепловой эффект реакции образования данного вещества из элементов при определенных условиях. См. также *Тепловой эффект*, *Стандартные условия* и *Энтальпия*.

*Стандартные условия*, *Стандартные состояния* (не путать с *Нормальными условиями!*) — состояние вещества при 25 °С (298 К) и 1 атм ( $1,01 \cdot 10^5$  Па), а для простых веществ, кроме того, состояние в наиболее устойчивой при этих условиях *Аллотропной модификации*. Например, для углерода стандартным состоянием является графит, но не алмаз.

*Стационарные орбиты* — в квантовой теории — электронные орбиты, находясь на которых электрон может существовать, не излучая и не поглощая энергию.

*Степень окисления* — условный заряд атома в молекуле или кристалле, который определяют, условно считая все полярные связи полностью ионными. При образовании химических связей между атомами электроны частично передаются от менее электроноакцепторных атомов к более электроноакцепторным. Количество отданных или принятых атомом электронов называется степенью окисления атома в молекуле. При связывании разных атомов степень окисления равна заряду, который приобрел бы атом в этом соединении, если бы оно могло состоять из одних ионов. Описывает состояние атома в молекуле.

*Структурные формулы* — изображение молекулы, в котором показан порядок связывания атомов между собой. Химические связи в таких формулах обозначаются черточками. Например, структурные формулы: Н—О—Н (молекула Н<sub>2</sub>О), О=C=O (молекула СО<sub>2</sub>) и т. д. Рекомендуется в структурных формулах изображать также и *Неподеленные пары* электронов.

*Субатомные частицы* (то же, что *Элементарные частицы*) — ряд различных по своим свойствам микрочастиц, из которых состоят атомы. Название «элементарные» было принято в связи с тем, что эти частицы считались неразложимыми на составные части. Однако это свойство субатомных частиц условно, так как в настоящее время установлено, что они тоже являются сложными физическими объектами.



*Тепловой эффект реакции* — теплота, выделенная или поглощенная при протекании химической реакции. Обычно обозначается символами  $Q$  или  $\Delta E$ . При постоянном давлении *Тепловой эффект реакции* ( $\Delta E$ ) равен изменению *Энтальпии* ( $\Delta H$ ). В термохимической системе знаков положительным считается тепловой эффект экзотермической реакции (в которой тепло выделяется «наружу»). В термодинамической системе знаков тепловой эффект экзотермической реакции считается отрицательным ( $Q = -\Delta H$ ).

*Типы химических реакций:*

— *Соединения* — когда два (или более) вещества-реагента соединяются в одно, более сложное вещество;

— *Разложения* — когда одно сложное исходное вещество разлагается на два или несколько более простых;

— *Обмена* — когда реагенты обмениваются между собой атомами или целыми составными частями своих молекул;

— *Замещения* — реакции обмена, в которых участвует какое-либо простое вещество, замещающее один из элементов в сложном веществе;

— *Нейтрализации* — (важная разновидность реакций обмена) реакции обмена между кислотой и основанием, в результате которых образуется соль и вода;

— *Окислительно-восстановительные* — реакции всех перечисленных выше типов, в которых происходит изменение степени окисления каких-либо атомов в реагирующих молекулах.

*Титрование* — способ определения *Молярности* раствора вещества *A* с помощью раствора вещества *B*, которое реагирует с веществом *A*. К точно отмеренному объему исследуемого раствора *A* по каплям добавляют раствор *B известной концентрации*. Окончание реакции определяют с помощью *Индикатора*. По объему израсходованного раствора *B* судят о числе молей вещества *A* в отобранной пробе и во всем растворе *A*.

*Ультрафиолетовое излучение* — невидимое глазу электромагнитное излучение с длинами волн приблизительно от 400 нм до 2 нм. Эта область излучения находится между коротковолновым концом видимого спектра и длинноволновой частью рентгеновского спектра. См. также *Длина волны*.

*Физические явления* — явления, не сопровождающиеся превращением одних веществ в другие путем разрыва и образования связей в их молекулах.

*Химические реакции* — см. *Химические явления*.

*Химические явления* — явления, при которых одни вещества, обладающие определенным составом и свойствами, превращаются в другие вещества — с другим составом и другими свойствами. При этом в составе атомных ядер изменений не происходит. Химические явления называют иначе химическими реакциями.

*Химия* — наука о веществах и законах, по которым происходят их превращения в другие вещества.

*Число Авогадро* —  $6,022 \cdot 10^{23}$  (см. *Моль*).

*Щелочь* — растворимое в воде сильное основание. Все щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) в растворах распадаются на катионы металлов и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ .

*Экзотермические реакции* (от греч. *exo* — вне, снаружи) — химические реакции, протекающие с выделением тепла.

*Экология* (от греч. *oikos* — пребывание и *logos* — слово, понятие, учение) — наука, изучающая взаимоотношения живых организмов с окружающей средой.

*Электрон* — устойчивая элементарная (т. е. неразделимая) частица с элементарным (т. е. наименьшим из возможных) отрицательным электрическим зарядом и массой  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг. Электроны являются составной частью атомов всех элементов. Обладают свойствами как частиц, так и волн.

*Электронная конфигурация* — описание распределения электронов по энергетическим уровням, существующим в электронном облаке атома. Электронную конфигурацию описывают разными способами: а) с помощью электронных формул, б) с помощью орбитальных диаграмм. См. также *Электронная формула*, *Электронная ячейка*.

*Электронная пара* поделенная — два электрона, осуществляющие химическую связь. См. также *Неподеленная пара*.

*Электронная формула* — запись распределения имеющихся в атоме электронов по энергетическим уровням и орбиталиям. Например, электронная формула кислорода (элемент номер 8, атом содержит восемь электронов):  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

*Электронная ячейка* — изображение атомной орбитали в виде квадрата, кружка или горизонтальной линии, на которых располагаются (или не располагаются) электроны в виде вертикальных стрелок. Используются в *Орбитальных диаграммах*.

*Электроноакцепторные свойства* — см. *Акцепторные свойства*.

*Электронодонорные свойства* — см. *Донорные свойства*.

*Электроотрицательность* — относительная способность атомных ядер притягивать к себе электроны, образующие химическую связь. Характеризует способность атома к поляризации химических связей. Электроотрицательность различных атомов можно оценить количественно.

*Элемент* — вещество, состоящее из атомов одного вида (из атомов с одинаковым зарядом ядра). Часто элемент содержит в своем составе несколько *Изотопов*.

*Элементарная ячейка* кристаллическая — многократно повторяющееся в кристалле сочетание атомов, молекул или ионов. Изобразив элементарную ячейку, мы тем самым как бы изображаем весь кристалл, поскольку он состоит из таких ячеек.

*Элементарные частицы* — см. *Субатомные частицы*.

*Эндотермические реакции* (от греч. endon — внутри) — химические реакции, протекающие с поглощением тепла.

*Энергия активации* ( $E_a$ , иногда обозначается как  $\Delta E^\ddagger$ ) — это та дополнительная энергия (к средней энергии  $E$  сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции. Энергию активации иногда называют также энергетическим барьером. Каждая химическая реакция имеет свою энергию активации. Значения  $E_a$  для реакций между нейтральными молекулами составляют, как правило, от 80 до 240 кДж/моль. На величину  $E_a$  не влияет температура, но может повлиять присутствие *Катализатора*.

*Энтальпия* — «теплосодержание» реагирующих веществ. Обозначается как  $\Delta H$ . При постоянном давлении (если реакция идет не в замкнутом сосуде) изменение энтальпии в процессе химической реакции равно ее *Тепловому эффекту*.

*Ядерные реакции* — превращение одних веществ в другие, но не путем разрыва и образования химических связей, а путем изменения строения ядер элементов, участвующих в таких реакциях.

## ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

### Глава 1

**1.3.** На тепловой станции. **1.7.** (б). **1.8.** Озон, кислород, азот. **1.9.** Вода в реке; воздух. **1.11.** (б) «Молекула воздуха». **1.12.** (г). **1.13.** (б). **1.14.** Смесь. **1.15.** г)  $9\text{O}_2$ ; е)  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + 9\text{O}_2 = 9\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; ж)  $9\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + 9\text{O}_2$ . **1.16.** Черная копоть (сложное вещество древесина превратилось в простое вещество углерод; остальные явления — физические).

### Глава 2

**2.1.**  $8p + 8n$ . **2.2.**  $5p + 6n + 5e$ . **2.3.**  $10e$ . **2.4.**  $\text{Ca}^{2+}$ . **2.5.**  $(0,57 \cdot 121 + 0,43 \cdot 123) = 121,86$ . **2.6.** Для заданной точности вычислений:  $^{63}\text{Cu}$  75 % ( $29p + 34n$ ),  $^{65}\text{Cu}$  25 % ( $29p + 36n$ ). **2.7.**

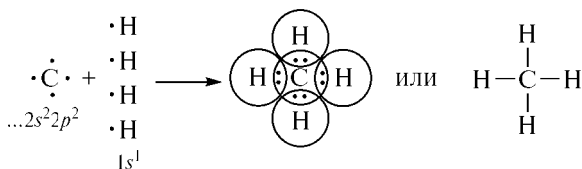
Символ	$^{12}_6\text{C}$	$^{17}_8\text{O}^{2-}$	$^{25}_{12}\text{Mg}$	$^{23}_{11}\text{Na}^+$	$^{18}_8\text{O}^{2-}$
Число протонов	6	8	12	11	8
Число нейтронов	6	9	13	12	10
Число электронов	6	10	12	10	10
Суммарный заряд	0	-2	0	+1	-2

**2.10.** Фосфор (P). **2.15.**  $1p, 2d, 3f$ . **2.16.**  $10e + 10p$ . **2.17.**  $^{19}\text{K}$ . **2.18.** Доноры: Na ( $1e$ ), Al ( $3e$ ), Mg ( $2e$ ); акцепторы: O ( $2e$ ), F ( $1e$ ). **2.20.**  $^7\text{N}$  (внешняя электронная оболочка ближе к ядру). **2.22.**  $^{17}\text{Cl}$  ядовит (сильный акцептор электронов),  $^{18}\text{Ar}$  — инертный газ. **2.24.**  $\text{Na}^{2+}$  (больше протонов в ядре). **2.25.** а)  $\text{F}^-$ , б) Na, в) Ne,

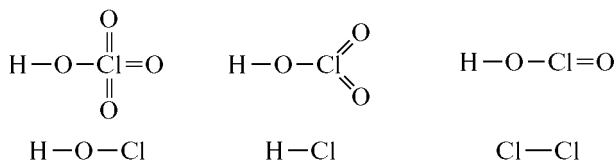
г)  $\text{Na}^+$ . **2.26.** Sb;  $n = 5, l = 1, m = +1, s = +\frac{1}{2}$ . **2.27.** Ni;  $n = 3, l = 2, m = 0, s = -\frac{1}{2}$ . **2.29.**  $n = 4, l = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2}$ . **2.30.**  $3d^2$  (Ti). **2.31.**  $4p^4$  (Se), 2 неспаренных электрона. **2.32.**  $2p^5$  (F), ближайший Ne. **2.33.** а) Si (2), б) S (2), в) Fe (4). **2.35.** Свинец — plumbum (*лат.*); сурьма — antimony (*англ.*) (но stibium — *лат.*).

### Глава 3

#### 3.1.



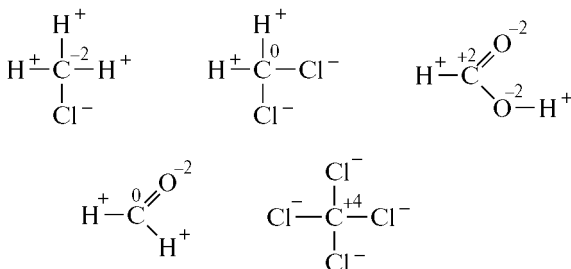
**3.4.** F—Ca—F (структурную формулу можно записать так, хотя связь Ca—F ионная, как выяснится в § 3.4), две связывающие и шесть неподеленных электронных пар на атомах фтора. **3.5.** б)  $\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$  (формула Льюиса), кратность три. **3.6.** а)  $\text{H}:\text{C}::\text{N}:$  **3.7.** а) Sc (III), б)  $\text{ScCl}_3$ , г) полярная ковалентная либо ионная. **3.8.** 1) KF (а), MgO (б),  $\text{CaH}_2$  (в),  $\text{AlF}_3$ , (г),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (д). **3.10.**  $\text{I}_2$  — ковалентная связь. **3.11.**  $4s^2 4p^4$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  — две поделенные, две неподеленные электронных пары. **3.12.** Шесть поделенных и 18 неподеленных электронных пар. **3.13.** Иод (ошибочная валентность II). **3.16.** Соединение  $\text{PH}_3$  (фосфин) существует — электроны трех атомов водорода дополняют внешнюю оболочку фосфора до октета, делая ее похожей на внешнюю оболочку аргона; соединение  $\text{PH}_5$  не существует — электроотрицательность атомов водорода недостаточна для того, чтобы частично «освободить» внешнюю оболочку фосфора от электронов и сделать ее похожей на электронную оболочку инертного газа. **3.17.** Структурные формулы:



Из аналогичных соединений фтора существуют только  $\text{F}_2$ , HF и фторноватистая кислота HFO (неустойчивое соединение, имеющее строение  $\text{H}-\text{O}-\text{F}$ ); остальные кислородные кислоты фтора существовать не могут, так как у фтора высокая электроотрицательность и, кроме того, на втором (внешнем) уровне нет

*d*-орбиталей; в отличие от хлора, фтор не проявляет переменной валентности. **3.19.**  $\text{AlCl}_3$  ( $sp^2$ , плоский треугольник),  $\text{AlCl}_4^-$  ( $sp^3$ , тетраэдр). **3.20.** Меньше  $109^\circ$ . **3.21.**  $\text{Cl } sp^3$ . **3.22.**  $\text{SbF}_6^-$  октаэдр (фигура с 6 вершинами и 8 треугольными гранями). **3.23.** а)  $\text{BH}_3$  ( $sp^2$ ), б)  $\text{BeH}_2$  ( $sp$ ), в)  $\text{PH}_3$  ( $sp^3$  — есть неподеленная пара у P). **3.24.**  $\text{BF}_4^-$  ( $sp^3$ , тетраэдр),  $\text{AlF}_6^{3-}$  ( $sp^3d^2$ , октаэдр).

**3.26.**



**3.28.**  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ . **3.31.** а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в)  $\text{FeS}$ , г)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . **3.32.**  $\text{Fr} \dots 7s^1$  (I). **3.33.** Se (II, IV, VI). **3.34.**  $\text{SiO}_2$  полярное ковалентное,  $\Delta X = (3,5 - 1,8) = 1,7$ . **3.35.**  $\text{F}_2$  ковалентное. **3.37.**  $\text{NaCl} + \text{F}_2 = \text{NaF} + \text{FCl}$ . **3.38.** а) Вкусовые рецепторы языка имеют химическую природу. Химические свойства частицы зависят не только от строения ее внешней электронной оболочки, но и от электрического заряда всей частицы (заряд влияет на способность молекулы или иона связываться со вкусовым рецептором). б) В лаборатории запрещается готовить и принимать пищу, брать для этого какие-либо вещества и использовать посуду.

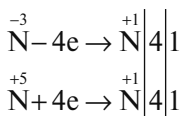
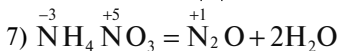
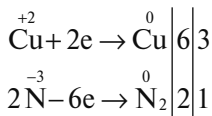
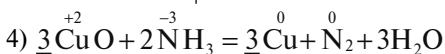
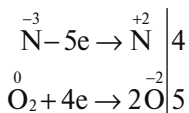
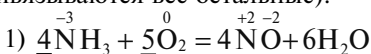
## Глава 4

**4.1.** S, Se, Te ( $ns^2np^4$ ). **4.2.** Окислители: N, Cl. **4.3.**  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{At}^-$ . **4.4.**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . **4.7.** Lu ( $\dots 5d^1$ ), аналог Sc и Y — см. § 4.4. **4.8.**  ${}_{102}\text{No}$  (нобелий). **4.9.**  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  $\text{RfCl}_4$ . **4.10.**  ${}_{11}\text{Na}$ , I группа. **4.12.** В 4-м периоде (от K до Zn). **4.13.** а) Сера; б) у мышьяка. **4.14.** Cs активнее чем Na взаимодействует с водой (внешняя оболочка Cs более удалена — легче отдает электроны). **4.15.** На атоме Cl частичный отрицательный заряд, на атоме I — частичный положительный.

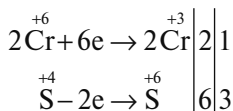
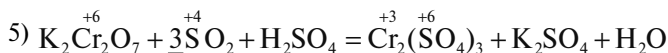
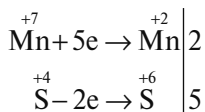
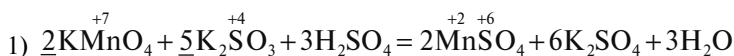
## Глава 5

**5.3.** Не изменилась. **5.4.** 9,6 г ( $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$ ). **5.5.** 88 г ( $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ , серы в конечной смеси нет). **5.6.**  $\text{CaCO}_3$  (20 г) превратился

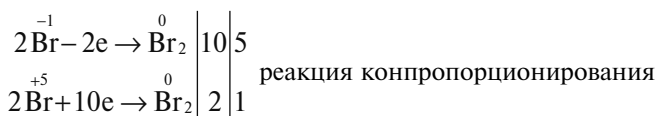
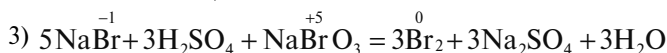
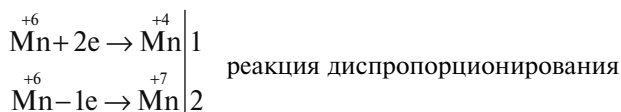
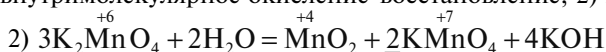
в CaO (11,2 г) + CO<sub>2</sub> (8,8 г); CaO + H<sub>2</sub>O = Ca(OH)<sub>2</sub> + теплота.  
**5.8.** 4 моля O<sub>2</sub>. **5.9.** 2 моля (64 г) O<sub>2</sub>; 92 г NO<sub>2</sub>. **5.10.** 6 · 10<sup>24</sup> молекул H<sub>2</sub>O, или 10 молей H<sub>2</sub>O. **5.11.** 1 моль CaCl<sub>2</sub> (111 г). **5.12.** CaCl<sub>2</sub> 0,1 моля, 11,1 г; Cl<sub>2</sub>, 0,1 моля, 7,1 г. **5.13.** 2 моля (36 г) H<sub>2</sub>O. **5.14.** 1 моль (32 г) O<sub>2</sub>. **5.15.** 3 · 10<sup>-3</sup> моля = 0,12 г; 6,45 · 10<sup>-23</sup> г. **5.16.** 44,8 л N<sub>2</sub>. **5.17.** 44,8 л Ar. **5.18.** 0,089 г/л H<sub>2</sub>; 0,178 г/л He; водород выгоднее. **5.19.** 0,3 моля (9,6 г) O<sub>2</sub>. **5.20.** 0,714 г/л CH<sub>4</sub>. **5.21.** 71 г, 71 а.е.м., Cl<sub>2</sub>. **5.22.** 30 г NO. **5.23.** 1,52 г/л H<sub>2</sub>S. **5.24.** На Венере (но не на Земле) можно летать на «воздушных» шарах, наполненных H<sub>2</sub>S. **5.25.** 18 · 10<sup>23</sup> молекул HF; 67,2 л F<sub>2</sub>. **5.26.** 98 молей, 196 г, 2195 л H<sub>2</sub>. **5.27.** 10 г (0,1 моля) CaCO<sub>3</sub>. **5.28.** Не менее 1,24 л. **5.30.** 0,75 л CO<sub>2</sub> и 0,6 г H<sub>2</sub>O. **5.31.** 39 г Na, 19 л Cl<sub>2</sub>. **5.32.** 0,1 моль/л HCl. **5.33.** 44 013 л или 44 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. **5.36.** 0,4 моля Cг. **5.37.** 16 г CH<sub>4</sub>. **5.38.** 40 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **5.39.** В 2 раза. Надо было взять 24 г Mg (Юх спутал атомный номер с атомной массой). **5.40.** а) N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1 : 3 : 2 (по объему); б) 34 г NH<sub>3</sub>. **5.41.** 35 кг песка. **5.42.** Перетянет чашка с растворенным цинком. Допустим, добавили по 1 г каждого металла: атомная масса Fe меньше, следовательно, число его молей больше, чем у Zn. Больше выделится и водорода из стакана, где идет реакция Fe + 2HCl = FeCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. **5.43.** Взорвалось 1,12 л H<sub>2</sub>. **5.44.** Останется 3 мл O<sub>2</sub>. **5.45** (в уравнениях подчеркнуты главные коэффициенты, к которым привязываются все остальные):



**5.46.** 6,72 л O<sub>2</sub>. **5.47** (в уравнениях подчеркнуты главные коэффициенты, к которым привязываются все прочие):



**5.49.** 1) Реакция межмолекулярного окисления-восстановления, 4) внутримолекулярное окисление-восстановление, 2) и 3):



## Глава 6

**6.1.** 3 кг 744 г (48 моль)  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . **6.2.** 249 моль  $\text{O}_2$ ; 26,56 м<sup>3</sup> воздуха. **6.3.** 45 г  $\text{KNO}_3$ . **6.5.** 1,3 г  $\text{HgO}$  (с учетом, что в сосуде уже есть 21 %, или 210 мл  $\text{O}_2$  из воздуха). **6.7.**  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . **6.8.** 4,0 г Са. **6.10.** 66,7 %  $\text{PbS}$  переработать в  $\text{PbO}$ . **6.11.** 52 а.е.м. (Cr). **6.12.** 15 молей (336 л)  $\text{O}_2$ , 320 г S. **6.14.** 32 г/22,4 л ( $\text{O}_2$ ) больше, чем 28 г/22,4 л  $\text{N}_2$ . **6.15.** 1,428 г/л. **6.16.** 53 %. **6.17.**  $\text{H}_2\text{CO}_3$  угольная кислота. **6.18.**  $3\text{CuO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

## Глава 7

**7.1.** D (10 молярн. %), H (90 молярн. %); *Примечание:* наличие молекул  $\text{HDO}$  аналогично смеси молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O} = 1 : 1$ , что не влияет на значение средней молярной массы. **7.2.** 3,27 г

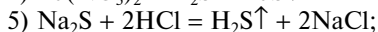
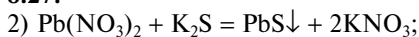


(0,05 моля) Zn. **7.3.** 40 г NaOH, 11,2 л H<sub>2</sub>. **7.4.** 1792 л (н.у.), 8360 л (1000 °С). **7.5.** 448 л H<sub>2</sub>. **7.6.** 45 г H<sub>2</sub>O. **7.7.** 91,3 кг Fe, 159,8 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **7.9.** 2,66 моля NH<sub>3</sub>. **7.10.** 36 г H<sub>2</sub>O, 196 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **7.12.** CaCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. **7.13.** Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O. **7.14.** 34,8 г KBr. **7.15.** 11,1 г/100 г H<sub>2</sub>O. **7.16.** 450 г. **7.17.** Из Na. **7.18.** 4 т жидкого H<sub>2</sub>. **7.19.** 1) 2Cu + O<sub>2</sub> = 2CuO; 2) CuO + H<sub>2</sub> = Cu + H<sub>2</sub>O. **7.20.** Останется 5 мл O<sub>2</sub>. **7.21.** 180 г (10 молей) H<sub>2</sub>O. **7.22.** 5 г NaCl. **7.23.** 65,36 мл, 50 г NaOH. **7.24.** 9,5 г спирта и 0,5 г иода. **7.25.** Получился 20%-ный раствор KOH. **7.26.** 51,5 г NaBr. **7.27.** 50,5 г KNO<sub>3</sub>. **7.28.** 1,33 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **7.29.** 3 · 10<sup>23</sup>. **7.30.** 2 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **7.31.** 19,1 М NaOH. **7.32.** 55,5 М, 100 %. **7.33.** Во втором случае: KBr и KOH. **7.34.** 22,3%-ный раствор CaCl<sub>2</sub>. **7.35.** 16,5 г CaCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O + 183,5 мл H<sub>2</sub>O.

## Глава 8

**8.3.** 13,6 г CaSO<sub>4</sub>. **8.4.** 4,9 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **8.9.** 22,4 л SO<sub>3</sub>. **8.11.** 284 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **8.12.** CuO (0,05 моля) 4 г, ZnO (0,08 моля) 6,48 г; *примечание:* примите x моль CuO, y моль ZnO и составьте систему уравнений с использованием значений 10,48 г и 20,88 г. **8.13.** В порядке повышения кислотности: H<sub>2</sub>O < H<sub>2</sub>S < H<sub>2</sub>Se < H<sub>2</sub>Te < H<sub>2</sub>Po. **8.14.** 100 мл. **8.15.** 0,16 М HBr. **8.16.** 2,8 М HCl. **8.17.** 0,0042 г/м<sup>3</sup>, или 4,2 мг/м<sup>3</sup> HCl в воздухе. **8.22.** NaOH или KOH. **8.25.** 0,05 моля (4,9 г) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,07 моля (2,8 г) NaOH. **8.26.** 0,01 моля K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 0,01 моля K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 8.27.



6) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2KOH = 2NH<sub>4</sub>OH + K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; однако NH<sub>4</sub>OH может разлагаться с выделением аммиака, поэтому в итоге: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 2KOH = 2NH<sub>3</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;

7) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; однако H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> разлагается на углекислый газ и воду, поэтому в итоге: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CO<sub>2</sub>↑ + H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в реакции бурно выделяется углекислый газ);

8) Ba(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2CO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O + BaSO<sub>4</sub>↓ (в реакции бурно выделяется газ и выпадает осадок);

9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2KOH = 2KAlO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (при нагревании) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2KOH + 3H<sub>2</sub>O = 2K[Al(OH)<sub>4</sub>] (при реакции с раствором KOH);

12) NaHCO<sub>3</sub> + NaOH = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (частный случай реакции нейтрализации — из кислой соли получают среднюю соль);

13) [Cu(OH)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2KOH = 2Cu(OH)<sub>2</sub>↓ + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (из малорастворимой основной соли получают нерастворимое основание);

14) [Cu(OH)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2CuSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (из основной соли получают среднюю соль — вариант реакции нейтрализации);

17)  $K_2S + HNO_3 = KHS + KNO_3$  (реакция идет, поскольку  $H_2S$  — слабая кислота; однако при недостатке  $HNO_3$  образуется не  $H_2S$ , а ее кислая соль);

18)  $2Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = [Mg(OH)]_2SO_4 + 2H_2O$  (в реакции нейтрализации при недостатке кислоты образуется не средняя, а основная соль).

**8.30.** а) Гидроксид; б) кислота; в) основной оксид; г) кислотный оксид; д) кислота. **8.33.**  $KCl + AgNO_3$ . **8.34.**  $Mg + NiCl_2 = Ni + MgCl_2$ . **8.35.**  $FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3$  (осадок) +  $3NaCl$ . **8.36.** 0,2 М  $HCl$ . **8.37.** 120 г  $NaHSO_4$ . **8.38.**  $NaHCO_3$  (0,06 моля) и  $Na_2CO_3$  (0,01 моля). **8.39.**  $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4$  (осадок) +  $2NaCl$  (сульфат бария настолько малорастворим, что не способен быть ядовитым, как многие другие, растворимые соли бария). **8.42.** 0,25 моля (77,5 г)  $Ca_3(PO_4)_2$ . **8.43.** а)  $NH_4Cl$ , б)  $NaHSO_4$ , в)  $Na_2CO_3$ , г)  $Mg(OH)Cl$ . **8.46.** 27,7%-ный раствор  $(NH_4)_2H_2PO_4$  (дигидрофосфат аммония); *примечание:* 46 г соли содержатся в 166 г раствора. **8.47.** 20,7 г  $Pb$ ; *примечание:* растворилось  $x$  моль  $Zn$  и выделилось  $x$  моль  $Pb$  ( $80 - 65,4x + 207x = 94,2$ ). **8.49.**  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  или  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ .

## Глава 9

**9.1.** 1386 кДж (реакция экзотермическая). Для решения задачи можно почленно сложить уравнения (а) и (б) (при этом сократится  $SO_2$ ) и умножить получившееся уравнение на два.

**9.2.** Графит более устойчив, так как при его сгорании выделяется меньше энергии.

**9.3.**  $Ca$  (тв) +  $\frac{1}{2}O_2$  (г) =  $CaO$  (тв) + 660,8 кДж. Для решения можно переписать уравнение (в) в таком виде:  $H_2O = \frac{1}{2}O_2 + H_2 - 286$  кДж. После этого следует вычесть оба уравнения (б) и (в) из уравнения (а).

**9.4.** При превращении черного фосфора в белый поглощается 38 кДж/моль (реакция эндотермическая).

**9.5.** Эндотермическими реакциями (протекающими с поглощением энергии из внешней среды) являются реакции (а) и (в), для которых значения  $\Delta H_{298}^\circ$  положительны.

**9.6.** Для решения можно воспользоваться уравнением (г) из задачи 1.5. Ответ: 143 кДж.

**9.7.** 431,5 кДж/моль (такую энергию надо затратить, чтобы «разорвать» 1 моль молекул  $HCl$  на составляющие атомы по уравнению:  $HCl = H + Cl$ ).

**9.8.**  $\Delta H_{298}^\circ = -297$  кДж.

**9.10.** Реакция ржавления железа имеет более низкую энергию активации (протекает, хотя и медленно, уже при комнатной температуре).

**9.13.** а) Реакция (1) будет протекать быстрее, так как у нее более низкая энергия активации; б) 3-й суммарный порядок у реакции (1); в) 2-й суммарный порядок у реакции (2); г) реакция (1) — тримолекулярная; д) реакция (2) — бимолекулярная.

**9.14.**  $[A]_n = 0,24$  моль/л,  $[B]_n = 0,6$  моля/л.

**9.15.** В 8 раз. Увеличить давление вдвое можно, уменьшив в два раза объем смеси. Концентрация реагентов (в моль/л) при этом увеличивается вдвое. Полученные значения надо подставить в кинетическое уравнение.

**9.16.**  $[A] = 1,5$  моля/л;  $v = 0,8[1,5][0,5] = 0,6$  моля/л · с.

**9.17.**  $[A] = 0,5$  моля/л;  $v = 0,1$  моля/л · с.

**9.18.** В  $4^3$ , или в 64 раза.

**9.19.** Следует повысить температуру на  $50^\circ\text{C}$ .

**9.20.** Температурный коэффициент  $\gamma = 3,5$  (примечание: корень 4-й степени извлекается с помощью калькулятора — надо дважды извлечь квадратный корень).

**9.21.** Возрастет в 5832 раза (увеличение в 8 раз дает повышение давления и в 729 раз — повышение температуры на шесть 10-градусных интервалов).

**9.22.** В реакциях 2) и 5).

**9.23.** В реакции 5).

**9.24.**  $[B]_p = 1$  моль/л,  $[A]_p = 2$  моль/л.

**9.25.** Скорость прямой реакции увеличится в 8 раз, а обратной только в 4 раза. В результате равновесие сдвинется вправо.

**9.27.** Раз речь идет о повышении температуры, две первые экзотермические реакции отпадают. Из оставшихся двух равновесие больше сдвинется вправо в реакции 3).

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	6

## **Глава 1. Первоначальные химические понятия**

§ 1.1. Вещество . . . . .	9
§ 1.2. Предмет химии. Физические и химические превращения . . . . .	11
§ 1.3. Атомы и молекулы. Чистые вещества и смеси. Простые и сложные вещества . . . . .	14
§ 1.4. Смеси. Разделение смесей . . . . .	19
§ 1.5. Сведения об экологии. Связь химии с другими науками . . . . .	24

## **Глава 2. Строение атома**

§ 2.1. Атомы . . . . .	29
§ 2.2*. Электроны и протоны. Модели атома . . . . .	30
§ 2.3. Строение атомного ядра. Субатомные частицы. Элементы. Изотопы . . . . .	35
§ 2.4. Атомная масса (атомный вес) природного элемента. Изотопный состав элементов. Дефект массы . . . . .	42
§ 2.5. Электронное строение атома . . . . .	47
§ 2.6. Электронная конфигурация. Электронные формулы. Орбитальные диаграммы. Правило октета . . . . .	52
§ 2.7*. Понятие о квантовой теории строения атома. Атомные спектры. Квантовые числа . . . . .	64
§ 2.8. «Элементарная» история. . . . .	83

## **Глава 3. Химическая связь и ее образование в химической реакции**

§ 3.1. Разновидности химических связей . . . . .	86
§ 3.2. Ковалентная связь. Понятие о полярной ковалентной и ионной связи . . . . .	88
§ 3.3. Валентность. Молекулярные формулы . . . . .	97
§ 3.4. Электроотрицательность. Различие между полярной ковалентной и ионной связями . . . . .	103
§ 3.5. Элементы с переменной валентностью . . . . .	110
§ 3.6*. Пространственная форма молекул . . . . .	112
§ 3.7. Окислительно-восстановительные свойства элементов. Степень окисления . . . . .	121
§ 3.8. Кристаллы: ионные, металлические, молекулярные, атомные. Аллотропия . . . . .	128
§ 3.9. Кристаллические решетки . . . . .	138

## **Глава 4. Периодический закон и Периодическая таблица Д.И. Менделеева**

§ 4.1. Электронные оболочки атомов и Периодический закон . . .	143
§ 4.2. Периодическая таблица элементов . . . . .	148
§ 4.3*. Главные и побочные подгруппы Периодической таблицы. <i>d</i> -элементы . . . . .	155
§ 4.4*. <i>f</i> -элементы. Открытие новых элементов. Ядерные реакции . . . . .	159
§ 4.5. Открытие Периодического закона Д.И. Менделеевым. Значение Периодического закона для химии и естествознания . . . . .	166
§ 4.6. Некоторые закономерности в Периодической таблице Д.И. Менделеева . . . . .	172

## **Глава 5. Химические реакции**

§ 5.1. Химические реакции. Уравнения химических реакций . . . . .	179
§ 5.2. Закон сохранения массы . . . . .	188
§ 5.3. Почему происходит химическая реакция? Реакции экзотермические и эндотермические . . . . .	189
§ 5.4. Количество вещества. Моль. Молярная масса . . . . .	192
§ 5.5. Молярный объем газов. Закон Авогадро. Постоянная Авогадро . . . . .	199
§ 5.6. Уравнение Клапейрона—Менделеева. Связь между числом молей газа, его температурой, объемом и давлением. . . . .	203
§ 5.7. Вычисления по химическим формулам и химическим уравнениям . . . . .	207
§ 5.8. Уравнения окислительно-восстановительных реакций . . . . .	211

## **Глава 6. Кислород**

§ 6.1. Кислород, его распространенность в природе. Атмосфера . . .	219
§ 6.2. Получение кислорода . . . . .	224
§ 6.3. Положение кислорода в Периодической таблице и его химические свойства . . . . .	229
§ 6.4. Оксиды . . . . .	233
§ 6.5. Применение кислорода . . . . .	237
§ 6.6. Озон . . . . .	238

## **Глава 7. Водород. Вода. Растворы**

§ 7.1. Водород как элемент. Положение в Периодической таблице. Распространенность в природе . . . . .	247
§ 7.2. Получение водорода . . . . .	250
§ 7.3. Химические свойства водорода. Применение водорода . . . . .	253
§ 7.4. Вода. Водородная связь . . . . .	258
§ 7.5. Химические свойства воды . . . . .	263

§ 7.6. Растворы. Как происходит растворение. Насыщенные растворы . . . . .	265
§ 7.7. Концентрация раствора . . . . .	275

### **Глава 8. Важнейшие классы неорганических соединений**

§ 8.1. Первоначальные сведения о классах соединений. Оксиды, кислоты, основания, соли . . . . .	282
§ 8.2. Оксиды и их классификация . . . . .	287
§ 8.3. Кислоты. Классификация кислот. Химические свойства . . .	291
§ 8.4. Основания. Свойства и классификация оснований. Щелочи . . . . .	298
§ 8.5*. Индикаторы в реакциях нейтрализации. Титрование . . . . .	301
§ 8.6*. Амфотерные основания . . . . .	305
§ 8.7. Соли. Названия и классификация солей . . . . .	309
§ 8.8*. Соли. Получение и химические свойства . . . . .	315
§ 8.9. Связь между классами неорганических соединений . . . . .	320

### **Глава 9. Термохимия, скорость химической реакции и химическое равновесие**

§ 9.1. Тепловой эффект химической реакции. Основные законы термохимии . . . . .	325
§ 9.2*. Термохимия (продолжение). Теплота образования вещества из элементов. Стандартная энтальпия образования . . . . .	334
§ 9.3. Почему все возможные химические реакции еще не произошли? Энергия активации. Понятие о скорости химической реакции . . . . .	340
§ 9.4. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение и константа скорости. Закон действующих масс . . . . .	348
§ 9.5. Реакции гомогенные и гетерогенные. Факторы, влияющие на скорость химической реакции . . . . .	355
§ 9.6. Катализ. . . . .	362
§ 9.7. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье . . . . .	374
Послесловие . . . . .	383

### **Приложения**

<i>Приложение 1.</i> Молекулярные массы некоторых соединений (округленные) . . . . .	384
<i>Приложение 2.</i> Таблица растворимости некоторых химических соединений . . . . .	385
<i>Приложение 3.</i> Электроотрицательность ( $X$ ) химических элементов по Л. Полингу . . . . .	386
Словарь терминов . . . . .	388
Ответы к задачам . . . . .	404

*Для возрастной категории 12+*

**Научно-популярное издание**

**Мануйлов Александр Викторович  
Родионов Владимир Иванович**

**ОСНОВЫ ХИМИИ  
ДЛЯ ДЕТЕЙ И ВЗРОСЛЫХ**

Ответственный редактор *Л.И. Янцева*

Художественный редактор *Е.Ю. Шурлапова*

Технический редактор *Н.В. Травкина*

Корректор *А.В. Максименко*

Подписано в печать 09.06.2014.

Формат 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага офсетная. Гарнитура «Ньютон».

Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,84; Уч.-изд. л. 20,8.

Тираж 4 000 экз. Заказ №

ЗАО «Издательство Центрполиграф»  
111024, Москва, 1-я ул. Энтузиастов, 15  
E-MAIL: CNPOL@CNPOL.RU

WWW.CENTRPOLIGRAF.RU

ОАО «Тверской полиграфический комбинат»  
170024, г. Тверь, пр. Ленина, 5

А.В. МАНУЙЛОВ • В.И. РОДИОНОВ

# ОСНОВЫ ХИМИИ

**ДОЛГОЖДАЮЩАЯ ПЕЧАТНАЯ ВЕРСИЯ ЛЕГЕНДАРНОГО  
УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ!**

ПЕРЕД ВАМИ ПОПУЛЯРНАЯ КНИГА АЛЕКСАНДРА ВИКТОРОВИЧА МАНУЙЛОВА И ВЛАДИМИРА ИВАНОВИЧА РОДИОНОВА. ОНА УЖЕ ПОЛУЧИЛА ШИРОКУЮ ИЗВЕСТНОСТЬ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ В ВИДЕ ИНТЕРНЕТ-УЧЕБНИКА ПОД НАЗВАНИЕМ «ОСНОВЫ ХИМИИ».

СРЕДИ ЕЕ ЧИТАТЕЛЕЙ, ЧИСЛО КОТОРЫХ УЖЕ ПРЕВЫСИЛО МИЛЛИОН, НЕОЖИДААННО ОКАЗАЛИСЬ НЕ ТОЛЬКО ШКОЛЬНИКИ. ПЕРВОНАЧАЛЬНО ЗАДУМАННАЯ КАК УЧЕБНИК, КНИГА, ПОСЛЕ ВСЕХ ДОПОЛНЕНИЙ И ИЗМЕНЕНИЙ, СТАЛА ОТВЕЧАТЬ ЕЩЕ И ЖАНРУ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНОЙ, ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ. ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ ИЗЛОЖЕНЫ ЗДЕСЬ В ДОСТУПНОЙ ФОРМЕ. АВТОРЫ ИСПОЛЬЗОВАЛИ МНОГОЛЕТНИЙ ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ШКОЛЕ ПРИ НОВОСИБИРСКОМ НАЦИОНАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ. С ТЕХ ПОР КНИГА МНОГОКРАТНО УЛУЧШАЛАСЬ И ОГРАНИЧАЛАСЬ, ДОБАВИЛИСЬ НОВЫЕ ГЛАВЫ, ТРУД ПРИОБРЕЛ ЗАКОНЧЕННЫЙ ВИД. ЭТА УНИКАЛЬНАЯ КНИГА ПОЗВОЛЯЕТ НЕ ТОЛЬКО ИЗУЧАТЬ ХИМИЮ «С НУЛЯ», НО И ПОДГОТОВИТЬСЯ К СЕРЬЕЗНЫМ ЭКЗАМЕНАМ. СТУДЕНТАМ ОНА ПОМОЖЕТ ВОСПОЛНИТЬ ПРОБЕЛЫ В ШКОЛЬНОМ ОБРАЗОВАНИИ. КНИГА АДРЕСОВАНА САМОМУ ШИРОКОМУ КРУГУ ЧИТАТЕЛЕЙ: ПОДРАСТАЮЩЕМУ ПОКОЛЕНИЮ И ВЗРОСЛЫМ, НЕ УТРАТИВШИМ ИНТЕРЕС К УСТРОЙСТВУ ОКРУЖАЮЩЕГО МИРА.

МНОГИЕ СЧИТАЮТ, ЧТО ХИМИЯ СЛОЖНА И ЗАНУДНА, НО ЭТО ТОЛЬКО ДО ТЕХ ПОР, ПОКА В ИХ РУКИ НЕ ПОПАЛА ЭТА УДИВИТЕЛЬНАЯ КНИГА!

ЦЕНТРОЛИТРАФ®

ISBN 978-5-227-05367-1



9 785227 053671