

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Автор:

ВАРЛАМОВА Т.М.

**КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

для студентов I курса Института химии

Направление 18.03.01 Химическая технология
(бакалавриат)

Профиль подготовки

Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов

Учебно-методическое пособие

Саратов – 2018

Учебно-методическое пособие включает разделы рабочей программы по курсу «Общая и неорганическая химия», изучаемые студентами в первом и втором учебных семестрах I курса. В пособии рассмотрены теоретические вопросы раздела «Общая химия», в котором большое внимание уделено понятиям программного курса. Известно, что общая химия оперирует с теоретическими представлениями и концепциями, составляющими фундамент неорганической химии. Поэтому в этом разделе особое внимание обращено на структуру атомов и Периодический закон, природу химической связи и теорию химического строения, а также элементы химической термодинамики и химической кинетики. И завершают раздел «Общей химии» материалы по теории растворов и окислительно-восстановительным процессам.

Во втором разделе пособия изложены главы, посвященные обзору металлов, неметаллов и их соединений, методам получения, а также рассмотрению их физических и химических свойств. Кроме того, в рамках дисциплины «Общая и неорганическая химия» пособие содержит вопросы прикладного характера, в частности, химико-технологические процессы, условия их протекания, использование катализаторов в промышленном производстве ряда неорганических веществ и в процессах нефтепереработки.

Рассмотренные в данном пособии тематические материалы предназначены для овладения и закрепления студентами на высоком профессиональном уровне знаний и навыков, понимания свойств веществ и механизма химических процессов, умения прогнозировать направление протекания химических реакций, осуществления выбора условий и технологических показателей в процессах производства.

Краткий курс лекций по дисциплине «Общая и неорганическая химия» полностью соответствует целям и содержанию программы по общей и неорганической химии для студентов I курса Института химии СГУ направление 18.03.01 «Химическая технология».

СОДЕРЖАНИЕ

Строение атома.....	4
Химическая связь и строение молекул.....	21
Комплексные соединения.....	42
Энергетика химических процессов.....	51
Скорость химических реакций. Химическое равновесие.....	59
Теория растворов.....	70
Окислительно-восстановительные процессы.....	87
Галогены.....	96
Кислород. Озон.....	106
Сера и её соединения.....	116
Азот и его соединения.....	125
Углерод и его соединения.....	136
Обзор свойств металлов.....	143
Хром и его соединения.....	152
Марганец и его соединения.....	159
Железо и его соединения.....	165
Список использованных источников.....	172

ЛЕКЦИЯ 1-3

СТРОЕНИЕ АТОМА

На рубеже XIX-XX веков наука вплотную подошла к методам познания строения материи. В это время открыты явления, свидетельствующие о сложном строении атома и о возможностях их взаимопревращений. К числу таких явлений следует отнести обнаружение катодных, анодных и рентгеновских лучей (1895г.), открытие радиоактивности (1896 г.), фотоэлектрического эффекта, законов электролиза, создание квантовой теории света (Планк, 1900г.), открытие электрона английским физиком Томсоном (1897г.). Томсон обнаружил отклонение катодных лучей и показал, что это поток заряженных частиц. Кроме того, Томсон установил, что электрон в 1837 раз легче атома водорода ($m_e = 9.108 \cdot 10^{-28}$ г.). К этому времени экспериментально было доказано, что электроны испускаются многими веществами при нагревании, при освещении или рентгеновском облучении, т.е. электроны содержатся в атомах всех химических элементов.

МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА

С позиций новых открытий Томсон в 1904г. предлагает первую модель, согласно которой атом – это положительно заряженная сфера с вкрапленными в неё электронами. Первая модель была опровергнута опытами Э.Резерфорда, который в 1911г. предложил планетарную (ядерную) модель атома, основываясь на результатах проведенного эксперимента по рассеянию α -частиц (дважды ионизированные атомы гелия) различными веществами. Резерфорд показал, что в составе атома находится ядро – плотное образование (диаметр 10^{-12} см), в котором сосредоточена почти вся масса атома; вокруг ядра по орбитам движутся электроны. Размер атома 10^{-8} см. Модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования самих атомов с позиций классической физики. С т. зр. электростатики электрон не мог находиться в состоянии покоя, а с т. зр. электродинамики – заряд, вращающийся вокруг некоторого центра, является источником электромагнитного излучения и, непрерывно двигаясь, должен излучать энергию. Электрон, постоянно теряя энергию, должен приближаться к

ядру и, наконец, упасть на него, что равносильно ликвидации атома. Расчеты показывают, что продолжительность жизни атома составляет 10^{-8} сек. В действительности – атомы исключительно устойчивые образования.

Выход из создавшегося положения был найден в 1913г. датским ученым Нильсом Бором. В основу постулатов Бора было положено: 1) модель строения атома Резерфорда; 2) учение Эйнштейна о световых квантах. Эйнштейн пришел к выводу о том, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов и, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных частиц – фотонов, энергия которых управляется уравнением Планка. 3) квантовая теория излучения Планка, согласно которой вещества поглощают и излучают энергию отдельными порциями – квантами; энергия кванта электромагнитного излучения пропорциональна частоте (ν): $E = h \cdot \nu$, где h – постоянная Планка, равная $6.62559 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек.

Это уравнение выражает всеобщий закон природы; h – фундаментальная постоянная, как скорость света, и не может быть выражена через другие величины.

ПОСТУЛАТЫ БОРА

Или основные положения теории Бора: **1.** В изолированном атоме электрон может находиться только в стационарных или квантовых состояниях с дискретным значением энергии E_n , в которых атом не излучает. Для стационарных состояний момент количества движения электрона (M) равен целому кратному постоянной Планка. Бор предположил, что момент количества движения электрона, также как и энергия, квантуется, т.е. может принимать лишь определенные значения: $M = n \cdot h/2\pi$, где $n = 1,2,3 \dots$; отношение $h/2\pi = \hbar$ (аш перечеркнутое постоянная Дирака, равная $1.054 \cdot 10^{-34}$ Дж/сек). Следовательно, $M = n \cdot \hbar$. Первый постулат называется условием квантования орбит и находится в явном противоречии с классической физикой, согласно которой энергия движущегося электрона может принимать любые значения.

2. Второй постулат Бора (условие частот): при переходе из одного стационарного состояния в другое атом испускает или поглощает квант света (фотон), частота которого определяется соотношением $E_k - E_n = h \cdot \nu$.

а) если $k > n$, происходит переход атома с выделением фотона;

б) если $k < n$, происходит переход атома с поглощением фотона. Атомы в основном состоянии могут только поглощать кванты света, переходя при этом в возбужденное состояние. Возбужденный же атом может как поглощать, так и испускать фотоны. Пребывание атома в возбужденном состоянии составляет 10^{-8} сек.

Бор предположил, что электроны движутся вокруг ядра по круговым дозволенным (стационарным) орбитам, для которых должно выполняться условие:

(1) $m_e \cdot v \cdot r = n \cdot h$, где m_e - масса электрона; r – радиус круговой орбиты; v – скорость движения электрона. Именно это условие из всех круговых орбит выделяет стационарные орбиты! Исходя из этого, Бор разработал теорию строения атома водорода. При движении электрона по стационарной орбите центростремительная сила ($F = m \cdot v^2/r$) должна равняться силе кулоновского притяжения к ядру ($F = z \cdot e^2/r^2$): т.е. $z \cdot e^2/r^2 = m \cdot v^2/r$. С учетом (1) имеем следующую систему уравнений:

$$(2) \quad z \cdot e^2/r^2 = m \cdot v^2/r \quad \text{а) } Z_H = 1$$

$$m_e \cdot v \cdot r = n \cdot h \quad \text{б) неизвестны } v \text{ и } r$$

Разделим почленно а) на б) и получим формулу для расчета скорости: $v = z \cdot e^2 / n \cdot h$. **Вывод:** скорость, а, следовательно, и кинетическая энергия электрона обратно пропорциональны величинам n ! Подставим значение скорости в уравнение (1):

$$m \cdot r \cdot z \cdot e^2 / n \cdot h = n \cdot h, \text{ получим уравнение для расчета радиуса: } r = n^2 h^2 / m z e^2$$

Вывод: радиусы стационарных (дозволенных) орбит относятся как $1^2: 2^2: 3^2: 4^2$ и т.д.

Для атома водорода $Z_H = 1$; $n = 1$. По величинам массы и заряда электрона ($m_e = 9.108 \cdot 10^{-28}$ г; e (заряд) = $16.02 \cdot 10^{-20}$ Кл) можно рассчитать радиус борвской орбиты атома водорода ($r_1 = 0.53 \text{ \AA}$).

Важной заслугой т. Бора явилось количественное обоснование спектра атома водорода и водородоподобных атомов (He^+ , Li^{2+} и т.д.). Напомним, что полученные атомные спектры различных элементов (в том числе и водорода) оказались на практике не сплошными, а линейчатыми.

Полная энергия электрона в атоме складывается из кинетической ($m \cdot v^2/2$) и потенциальной ($-z \cdot e^2/r$). Знак (-) возникает при совершении работы по перемещению двух заряженных тел из положения с нулевой потенциальной энергией ($r = \infty$) на некоторое расстояние. $E_{\text{полн.}} = m \cdot v^2/2 - z \cdot e^2/r$; затем подставим в это выражение значения скорости и радиуса:

$$(3) \quad E_{\text{полн.}} = m z^2 e^4 / 2 n^2 \hbar^2 - m z^2 e^4 / n^2 \hbar^2 = - m z^2 e^4 / 2 n^2 \hbar^2$$

Из формулы (3) следует, что энергетический уровень водородного атома образует определенную последовательность. Энергетическое состояние, отвечающее значению $n = 1$, называется основным, а состояния с $n > 1$, являются возбужденными. По мере возрастания n энергетические уровни сближаются. При $n \rightarrow \infty \quad E_n \rightarrow 0 \quad (r \rightarrow \infty)$.

Приняв во внимание второй постулат Бора, а, именно, условие частот

$$E_k - E_n = h \cdot \nu, \text{ получим:}$$

$$- m z^2 e^4 / 2 n_k^2 \hbar^2 - (- m z^2 e^4 / 2 n_n^2 \hbar^2) = h \cdot \nu; \quad m z^2 e^4 / 2 \hbar^2 (1/n_n^2 - 1/n_k^2) = h \cdot \nu;$$

разделив левую и правую части на величину $h = h \cdot 2\pi$; определим значение частоты ν :

$$\nu = m z^2 e^4 / 2 \hbar^2 \cdot h \cdot 2\pi (1/n_n^2 - 1/n_k^2); \quad \nu = m z^2 e^4 / 4\pi \hbar^3 (1/n_n^2 - 1/n_k^2)$$

Бор обнаружил, что перед скобками есть теоретическое выражение постоянной Ридберга (R) в его формуле для описания линий спектра водорода в видимой области:

$R \leftarrow m z^2 e^4 / 4\pi \hbar^3$ для $Z = 1$. Рассчитанная по формуле (см. выше) постоянная Ридберга дает хорошее совпадение с опытной величиной, что явилось триумфом теории Бора. Частота колебаний связана с волновым числом $\bar{\nu}$ формулой: $\nu = c \bar{\nu} \rightarrow \bar{\nu} = \nu/c$, где c – скорость света. Задавая значения k , можно рассчитать волновые числа спектральных линий в спектрах атомов:

$$\bar{\nu} = m z^2 e^4 / 4\pi c \hbar^3 (1/n_n^2 - 1/n_k^2).$$

СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА

Спектр атома водорода в видимой области содержит четыре линии H_α , H_β , H_γ , H_δ . В прилегающей к ней УФ области имеется ещё ряд линий, которые вместе с указанными образуют серию Бальмера. В 1885г. Бальмер обнаружил, что волновые числа линий этой серии очень точно выражаются формулой: $\bar{\nu} = (R/2^2 - R/n^2)$, где $n = 3, 4, 5, \dots$; R – постоянная Ридберга. При изучении спектра водорода в дальней УФ и инфракрасной областях обнаружены ещё ряд серий:

Дальняя УФ – серия Лаймена ($n_n = 1$, $n_k = 2, 3, 4$); серия Бальмера ($n_n = 2$, $n_k = 3, 4, 5$). В инфракрасной области обнаружены серии Пашена ($n_n = 3$, $n_k = 4, 5$); серии Бреккета ($n_n = 4$, $n_k = 5, 6$); и серии Пфунда ($n_n = 5$, $n_k = 6, 7$) с соответствующими этим сериям волновыми числами линий. В формуле Бальмера вместо 2^2 будут соответственно для серии Лаймена – 1^2 ; серии Пашена – 3^2 ; серии Бреккетта – 4^2 ; серии Пфунда – 5^2 . Так Бор теоретически рассчитал спектр атома водорода, что хорошо совпало с экспериментальными данными. Т.о. водородный спектр можно описать общей формулой:

$\bar{\nu} = R(1/n^2 - 1/k^2)$ при этом $k > n$; они принимают целые значения от 1 до ∞ .

Положительные аспекты теории Бора

1. Объяснила природу атомных спектров, как результат перехода атомных электронов с одних стационарных орбит на другие, и позволила рассчитывать спектры атомов.

2. Бор предсказал существование и местоположение неизвестных спектральных серий атома водорода (УФ, инфракрасная), которые экспериментально были обнаружены в согласии с расчетом Бора. **Однако триумф Бора был неполным.**

1. Неясным оставалось положение электрона в процессе перехода с одной орбиты на другую.

2. Т.Бора – «гибрид» несовместимых положений классической механики и квантовой теории света.

3. Т.Бора не объясняла ряд спектральных характеристик.

4. Расчет энергии в многоэлектронном атоме не соответствовал эксперименту даже для атома гелия.

5. Т.Бора невозможно использовать для количественного расчета химической связи. Пример, расчет энергии разрыва связи в частице H_2^+ дает отрицательное значение, т.е. такая молекула существовать не может. В действительности эта частица существует – энергия разрыва связи в ней равна $+255 \text{ кДж/моль}$.

В теории Бора все стационарные состояния равноправны и отличаются друг от друга лишь по энергии. В действительности по своему физическому характеру они существенно различаются. В основном состоянии атом может находиться сколь угодно долго; в возбужденном – 10^{-8} сек. Эта неравномерность в стационарных состояниях получила объяснение в квантовой теории поля. Немецкий физик Зоммерфельд ввел представления об эллиптических орбитах и предложил свои условия квантования. Он показал, что эллиптические орбиты могут по-разному располагаться в пространстве. Таким образом, теория Бора-Зоммерфельда явилась крупнейшим шагом вперед в развитии физики.

Достижения этой теории

1. Объяснила природу характеристических рентгеновских спектров.
2. Объяснила расщепление спектральных линий в сильном магнитном поле – эффект Зеемана. Аналогичные явления наблюдались при помещении источника излучения в электрическое поле – эффект Штарка.

Недостатки теории Бора – Зоммерфельда

1. Возникали существенные трудности при описании электронных структур многоэлектронных атомов.
2. Т. Бора – Зоммерфельда – переходный этап на пути создания теории строения атома и путей проникновения в строение вещества.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Квантовая механика изучает движение микрообъектов в микрополях атомов, молекул и кристаллов. Рассмотрим её основные положения.

1 принцип – Квантование энергии

2 принцип – Корпускулярно-волновой дуализм

3 принцип – Вероятностное описание микрообъектов.

1. 1905г. Эйнштейн показал формулу расчета энергии $E = mc^2$. Дискретность излучения – свойство самого излучения. Излучение представляет собой поток фотонов, энергия которых равна $E_{\text{фотона}} = h \cdot \nu$.

2. Корпускулярно-волновой дуализм фотонов. Фотоэффект Столетова доказывает корпускулярную природу видимых и рентгеновских лучей, в то время как явления интерференции (явление наложения волн) и дифракции (огибание волной препятствия) – волновую природу света. В уравнениях Планка $E = h \cdot \nu$ и Эйнштейна $E = mc^2$ левые части одинаковые (E), следовательно, равны и правые:

$$(1) mc^2 = h\nu; \text{ зная, что } \nu = c/\lambda, \text{ имеем выражение}$$

(2) $mc^2 = h c/\lambda \rightarrow \lambda = h/mc$ или $\lambda = h/p$, где p – количество движения или импульс фотона.

В 1924 г. франц. ученый Луи-де-Бройль высказал предположение о том, что корпускулярно-волновые свойства присуще не только фотонам, но и всем микрочастицам, в том числе, и электронам. Тогда $\lambda = h/m_e \cdot v_e$. Идея де-Бройля послужила только началом квантовой механики, поскольку рассматривала поведение микрообъекта, свободного от силового поля.

3. В 20^х годах XX века физики пытаются найти законы, определяющие состояния движения электронов. Важнейшим принципом описания такого движения является принцип неопределенности Гейзенберга (1927 г.). Из волновых свойств микрообъектов вытекает важный вывод: микрочастица не имеет одновременно точного значения координаты и импульса. Чем точнее определяется координата частицы, тем более неопределенным становится импульс и наоборот. Координатам $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ соответствуют импульсы P_x, P_y и P_z . Зная, что $\lambda = h/p$, выразим импульс $p = h/\lambda$.

Вспомним, что $h = 2\pi\hbar$, тогда импульс $p = 2\pi\hbar/\lambda$, т.е. величина импульса ставится в сопоставление со значением аш-перечеркнутое. X, Y, Z – координата

ты частицы, v – скорость. Соотношения Гейзенберга в направлении координаты X выглядят следующим образом:

$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \hbar$ и $\Delta X \cdot \Delta v_x \geq \hbar/m$; ΔX , ΔP_x , Δv_x – погрешности в определении соответственно координаты, импульса и скорости микрочастицы. Произведение неопределенностей координаты и скорости обратно пропорционально массе. Чем больше масса, тем точнее определение скорости и координаты. Очевидно, что для макрочастиц величина отношения \hbar/m очень мала, поэтому для них справедливы законы классической механики, в рамках которых скорость и координата частицы могут быть определены одновременно. А для микрочастиц имеем следующие соотношения:

$\Delta v_x \geq \hbar/m \cdot \Delta X$ и $\Delta X \geq \hbar/m \cdot \Delta v_x$. Чем точнее Δv_x , тем менее точно ΔX для частиц с малой массой.

Аналогично будут выглядеть соотношения для координат Y , Z . Таким образом, движение электрона не может быть описано с помощью понятия траектории. Следовательно, представить движение электрона по круговой орбите нельзя, что позже в 50^х годах признавал и сам Бор. **Вывод:** соотношения Гейзенберга показывают неприменимость понятий классической физики и физики микрообъектов. Многие ученые того времени догадывались, что выражение для волны де-Бройля есть решение какого-то уравнения, но лишь австрийскому физики Шрёдингеру удалось найти это уравнение.

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛАКЕ.

УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА

Для описания поведения электрона в атоме Шрёдингер в качестве модели использовал волновое уравнение классической механики. Распространение волны вдоль координатной оси X описывается дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка: $\partial^2 A / \partial x^2 = \partial^2 A / c^2 \partial t^2$, где A – амплитуда волны, c – скорость перемещения, t – время перемещения. Согласно Шрёдингеру система замкнутая, поэтому перемещение электрона подобно стоячей волне. Математическое уравнение стоячей волны проще, т.к. не содержит параметров скорости и времени. Поскольку атомная система в отличие от

стоячей волны трёхмерна, Шрёдингер вводит координаты X, Y, Z и трёхмерный аналог амплитуды – Ψ (пси) – волновая функция, которая характеризует колебательное движение электрона и не имеет физического смысла. Физический смысл имеет квадрат этой функции Ψ^2 . Произведение $\Psi^2 \cdot dV$ – выражает вероятность нахождения электрона в элементе объема (dV).

ЭЛЕКТРОННОЕ ОБЛАКО АТОМА ВОДОРОДА

Вблизи ядра электронная плотность практически равна нулю. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии 0.53 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$) или 0.053 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), а затем падает. Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется электронное облако (электронная плотность достигает 90%).

Рассмотрим волновое уравнение Шрёдингера для стационарного состояния, когда энергия системы не зависит от времени (без вывода); электрон движется в трёхмерном пространстве. Обозначим через Δ – оператор Лапласа координаты в частных производных: $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ и получим следующее уравнение:

$\Delta \cdot \Psi + 8\pi^2 m / h^2 (E - U_{\text{П}}) \cdot \Psi = 0$, где E – полная энергия электрона; $U_{\text{П}}$ – потенциальная энергия; m – масса электрона. Уравнение Шрёдингера не выводится из более общих законов, а является следствием эмпирического выбора уравнения стоячей волны в качестве модели для описания поведения электрона в атоме с учетом волны де-Бройля. Рассмотрим особенности уравнения Шрёдингера.

1 особенность. Уравнение имеет решение при определенных значениях энергии и не имеет при промежуточных (принцип квантования энергии).

2 особенность. Решение уравнения показывает вероятность нахождения электрона в точке атомного пространства и не связывает эту вероятность с точной траекторией движения электрона (второй и третий принципы квантовой механики).

3 особенность. Точное решение уравнения возможно только для атома водорода и водородоподобных атомов, т.е. только для одноэлектронных систем.

Таким образом, квантовая механика оперирует с вероятностями нахождения частиц. Такие понятия как траектория частицы, её координаты и скорость в тот или иной момент времени в квантовой механике не имеют смысла. И поскольку представления о движении в квантовой механике резко отличаются от классического, часто вместо выражения «движение электрона» употребляют термин «состояние электрона». Состояние электрона в атоме может быть описано с помощью трёх квантовых чисел.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА. ФОРМЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ.

АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона есть орбиталь. Орбиталь – это математическое понятие. Волновая функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера, называется орбиталью, которую можно описать с помощью трёх квантовых чисел.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n , которое может принимать положительные целочисленные значения 1,2,3... и т.д. Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$. С увеличением значения n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме. $n = 1$ – первый энергетический уровень; $n = 2$ – второй и т.д. Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором находится элемент в периодической системе Д.И. Менделеева. Физический смысл n – запас энергии электрона в атоме: чем выше значение n , тем больше размер электронного облака. Энергетические уровни обозначаются заглавными буквами латинского алфавита: K L M N O P Q или 1 2 3 4 5 6 7.

Форма электронного облака, а, следовательно, и форма орбитали определяется орбитальным квантовым числом l , которое при данном главном кванто-

вом числе может принимать любые целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Всего число значений равно n . При $n=1$ $\ell=0$ (одно значение); при $n=2$ $\ell=0$ или 1 (два значения); при $n=3$ $\ell=0,1,2$. Состояние электрона, характеризующееся различными значениями орбитального квантового числа, принято называть энергетическим подуровнем электрона в атоме. Подуровни каждого энергетического уровня принято обозначать строчными буквами латинского алфавита в порядке их удаления от ядра: s, p, d, f.

$n=1$ $\ell=0$ 1s-подуровень; $n=2$ $\ell=0,1$ 2s,2p-подуровни; $n=3$ $\ell=0,1,2$ 3s,3p,3d-подуровни; $n=4$ $\ell=0,1,2,3$ 4s,4p,4d,4f-подуровни. Каждая орбиталь имеет свою форму ℓ 0 1 2 3, соответствующую подуровню s p d f.

Согласно квантово-механическим расчетам электронные облака, соответствующие s-орбиталям имеют форму шара; p-орбиталям – форму гантели; d-лепесток клевера или две перекрещенные гантели. Из законов квантовой механики следует, что ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной. Она определяется значением магнитного квантового числа m_ℓ . Магнитное квантовое число определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения как положительные, так и отрицательные в пределах от $+\ell$ до $-\ell$, включая число ноль. Для s-электронов ($\ell=0$) возможно одно значение $m_\ell=0$; для p-электронов ($\ell=1$) – три значения m_ℓ (-1,0,+1); для d-электронов – пять значений (-2,-1,0,1,2); для f-электронов – семь значений (-3,-2,-1,0,1,2,3). Таким образом, некоторому значению ℓ соответствует $(2\ell+1)$ возможных значений магнитного квантового числа, т.е. $(2\ell+1)$ возможных расположений электронного облака в пространстве. S-состоянию отвечает единственное значение $m_\ell=0$, поэтому любые возможные расположения s-орбитали в пространстве идентичны. Электронные облака, отвечающие p-орбиталям, могут располагаться в пространстве тремя способами ($m_\ell=-1,0,+1$). Они ориентированы в соответствии с направлением координатных осей X, Y, Z и обозначаются P_x , P_y и P_z . Таким обра-

зом, **S**-состоянию отвечает одна орбиталь; **p**-состоянию – три орбитали; **d**-состоянию – пять орбиталей; **f**-состоянию – семь орбиталей.

1 энерг. уровень $n=1$ имеет одну s -орбиталь	1	2
2 энерг. уровень $n=2$ имеет одну s -орбиталь и три p -орбитали	4	8
3 энерг. уровень $n=3$ -одну s -орбиталь, 3 p -орбитали, 5 d -орбиталей	9	18
4 энерг. уровень $n=4$ -одну 1s , 3 p , 5 d и 7 f -орбиталей	16	32

Общее число орбиталей данного энергетического уровня равно квадрату главного квантового числа n^2 , а число электронов $2n^2$. Наконец, в квантовомеханической модели атома существует представление о четвертом – спиновом квантовом числе m_s . Спиновое квантовое число может принимать только два значения: $-1/2$ и $+1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям магнитного момента электрона. Упрощенно спин можно представить как собственное вращение электрона вокруг своей оси (m_s не связано со свойствами орбитали).

ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА И СОЗДАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

После утверждения атомно-молекулярной теории важнейшим событием в химии было открытие периодического закона гениальным русским ученым Д.И.Менделеевым в 1869г. К этому времени насчитывалось 63 элемента, и был накоплен достаточно богатый экспериментальный материал, касающийся их физических и химических свойств. Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое. В основу систематики им был положен двойной критерий: атомный вес и химические свойства элементов. Атомный вес – это масса атома, основной решающий признак элемента. В этом выборе ясно сказались материалистичность научного мышления Менделеева, ибо масса – неотъемлемное свойство материи. Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы, встречаются через правильные интервалы. Кроме того, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются. Эта закономерность нашла свое выражение в периодическом законе: «Свойства простых

тел, а также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов». В настоящее время наиболее широко используется 8^н групповой вариант ПС, в котором, по сравнению с менделеевским, имеются некоторые изменения. Так, водород размещается над галогенами в седьмой группе – это его основное место. Благородные газы в связи с их выявленными химическими свойствами размещаются в восьмой группе в качестве главной её подгруппы. Триады – железо, кобальт, никель и их аналоги составляют три побочных подгруппы восьмой группы. Эта группа особая и по своей конструкции, и по несовпадению максимальной валентности большинства её элементов с номером группы. Так как каждая из остальных семи групп состоит из главной и одной побочной подгрупп, то в периодической системе общее число главных подгрупп – восемь, а побочных – десять. Под основной таблицей двумя рядами размещаются 14 лантаноидов и 14 актиноидов. Современная форма таблицы содержит семь периодов, которые содержат соответственно:

№ периода	1	2	3	4	5	6	7	
Число элементов	2	8	8	18	18	32	25 + 5	заявлено

(32)

В настоящее время все клетки ПС, соответствующие элементам от 1 до 118(оганесон), заполнены. Менделеевым было предсказано 11 элементов, для которых он в ПС оставил пустые клетки. Открытие этих элементов впоследствии было блестящим подтверждением периодического закона.

РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА И ЕГО СОВРЕМЕННАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Периодический закон и ПС получили своё полное подтверждение и дальнейшее развитие при установлении строения атомов элементов. В 1913-1914гг английский физик Мозли установил, что частота рентгеновского излучения элементов связана с порядковыми номерами элементов (z) следующей зависимостью: $\sqrt{\nu} = a(z-b)$, где a и b – некоторые константы. Закон Мозли показывает наличие связи между понятиями «заряд ядра атома» и «порядковый номер эле-

мента». В 1920г. ученик Резерфорда – Чедвик окончательно показал, что положительный заряд ядра атома элемента численно равен порядковому номеру в ПС. Это открытие дало новое обоснование расположению элементов в ПС. Элементы в ПС располагаются в порядке возрастания положительного заряда ядер их атомов. Это устранило кажущееся противоречие в ПС – положение некоторых элементов с большей массой впереди элементов с меньшей массой, например, аргон и калий и ряд других пар. Оказалось, что противоречия здесь нет, т.к. заряд атома калия – 19, а атома аргона – 18. Кроме того, открытия Мозли и Чедвика позволили установить, что в первом периоде всего два элемента: водород и гелий. Итак, заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят свойства элементов и его положение в ПС. Современная формулировка периодического закона гласит: «Свойства элементов и образуемые ими простые и сложные вещества находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов».

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КАК ЕСТЕСТВЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СТРУКТУРАМ АТОМОВ

Распределение элементов по периодам и подгруппам в точности отвечает распределению очередных электронов этих элементов по уровням и подуровням электронной оболочки. Формирование электронной оболочки атома подчиняется двум принципам:

1. Принципу наименьшей энергии, в соответствии с которым наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме отвечает минимальное из возможных значений его энергии; поэтому заполнение энергетических подуровней начинается с $1s$ подуровня, характеризующегося самой низкой энергией.

2. Принципу Паули: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Пользуясь правилом Паули, подсчитаем максимальное число электронов, которые могут находиться на различных энергетических уровнях и подуровнях в атоме.

$n=1$ $\ell=0$ s-подуровень $m=0$ одна орбиталь, обозначим её условно \square квантовая ячейка; на каждой атомной орбитали может разместиться не более 2^X электронов, спины которых противоположно направлены.

$n=2$ $\ell=1$ p-подуровень $m=-1,0,+1$, \rightarrow на p-подуровне возможно три орбитали, на которых разместятся 6 электронов.

$n=3$ $\ell=2$ d-подуровень $m=-2,-1,0,1,2$, \rightarrow здесь возможно пять орбиталей, на которых разместятся 10 электронов.

$n=4$ $\ell=3$ f-подуровень $m=-3,-2,-1,0,1,2,3$, \rightarrow здесь возможно семь орбиталей, на которых разместятся 14 электронов.

В 1 периоде два элемента: $\text{H } 1s^1$ и $\text{He } 1s^2$. У последнего заканчивается заполнение ближайшего к ядру К слоя и тем самым завершается построение 1 периода ПС.

Во 2 периоде восемь элементов: $\text{Li } 1s^2 2s^1$; третий электрон в атоме лития, согласно правилу Паули, занимает s-состояние второго энергетического уровня. $\text{Be } 1s^2 2s^2$; $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$; $\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$. Анализ атомного спектра углерода показывает, что для невозбужденного состояния этого атома соответствует расположение p-электронов по одному в каждой квантовой ячейке. Последнее отвечает наибольшему возможному значению суммарного спина атома. Такой порядок размещения электронов в атоме выражается правилом Хунда: «...устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально». $\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$; у азота каждая p-орбиталь занята одним электроном, а, начиная с кислорода, идет попарное размещение электронов в квантовой ячейке p-орбитали. $\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$; $\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$; $\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$. Закончилось заполнение 2p подуровня и второго энергетического уровня L.

3 период начинается с элемента $\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, за ним $\text{Mg } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. У алюминия происходит заполнение 3p подуровня, которое заканчивается у благородного газа аргона $\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Как видно из выше изложенно-

го, с увеличением заряда ядра электронная структура внешних электронных уровней атомов периодически повторяется.

Рассмотрим **4 период**. У К и Са заполнение третьего энергетического уровня временно прекращается и начинает формироваться s-подуровень четвертого уровня. К $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; Са $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Почему же нарушается принцип минимальной энергии? Причина заключается в следующем: энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется не только значением главного квантового числа, но и орбитального. Оказывается, что подуровень 4s характеризуется более низкой энергией, чем 3d-подуровень. Последнее связано с более сильным экранированием d-электронов по сравнению с s-электронами. Поэтому размещение внешних электронов в атомах К и Са на 4s подуровень соответствует наиболее устойчивому состоянию этих атомов. Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была исследована русским ученым Клечковским.

Первое правило: «... при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) к орбиталам с большим значением этой суммы».

У атомов К и Са : для 3d-орбитали $n=3 \ell=2 \rightarrow$ сумма=5; для 4s-орбитали $n=4 \ell=0 \rightarrow$ сумма=4. Для атома Sc – какой из подуровней будет заполняться? $n+l=5 \rightarrow$ 3d ($n=3 \ell=2$); 4p ($n=4 \ell=1$) и 5s ($n=5 \ell=0$). Оказывается это определяется вторым правилом Клечковского: «... при одинаковом значении суммы $n+l$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n ». Таким образом, у атома Sc заполняется 3d- подуровень $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. Заполнение 3d-подуровня продолжается по атом цинка $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. У атомов хрома и меди наблюдается проскок электронов, согласно второму правилу Хунда: «... наиболее устойчивому состоянию атома отвечает такое состояние, когда подуровень заполнен либо наполовину, либо полностью». Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; Cu

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Десять d-элементов 4 периода (Sc – Zn) называются переходными, т.к. у них идет заполнение не внешнего, а предвнешнего энергетического уровня. У атомов всех переходных элементов внешний электронный слой образован двумя s-электронами, поэтому химические свойства d-элементов с увеличением заряда ядра атомов изменяются не так резко, как свойства s- и p-элементов. Все d-элементы – металлы, в то время, как заполнение p-подуровня приводит к переходу от металла к типичному неметаллу и благородному газу. После заполнения 3d-подуровня идет заполнение 4p-подуровня (в соответствии со вторым правилом Клечковского). Этот процесс начинается у атома галлия и заканчивается у криптона. В 4 энергетическом уровне уже имеется f-подуровень, заполнение которого в четвертом и пятом периодах не происходит. Четвертый период аналогичен по структуре пятому. В шестом периоде в клетке атома лантана ($\dots 5d^1 6s^2$) помещены элементы-лантаноиды, у которых, начиная с церия, идет заполнение 4f-подуровня. Они близки по химическим свойствам, поскольку у них заполняется предпредвнешний энергетический уровень. Седьмой незавершенный период ПС построен аналогично шестому. Здесь в клетке элемента под номером 89 помещены 14f-элементов-актиноидов, у которых заполняется 5f-подуровень. Химические свойства этих элементов близки к свойствам атома актиния.

Таким образом, теория строения атома объясняет периодическое изменение свойств элементов и их соединений. С увеличением заряда ядра электронная структура внешних электронных уровней атомов периодически повторяется. **Физический смысл** периодического закона: периодическое изменение свойств элементов и их соединений является функцией периодически повторяющихся сходных электронных структур атомов.

ЛЕКЦИЯ 4-7

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При взаимодействии атомов между собой возникает химическая связь, приводящая к образованию устойчивой многоатомной системы – молекулы, молекулярного иона или кристалла. В образовании химической связи между атомами существенны только электростатические силы, т.е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов. Современные методы исследования позволяют экспериментально определить пространственное положение в веществе атомных ядер. Можно сказать, что данному расположению атомных ядер отвечает определенное распределение электронной плотности. Выяснить, как распределяется электронная плотность в многоядерной системе, по сути дела и означает описать химическую связь в веществе.

Известно, что химическая связь образуется только тогда, когда при сближении атомов энергия системы понижается. Важнейшие сведения о строении молекул дает изучение зависимости потенциальной энергии системы от расстояния между составляющими её атомами. Результаты расчетов немецких ученых Гейтлера и Лондона для системы из двух атомов водорода свидетельствуют, что эта зависимость определяется направлением спинов взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. Такой процесс называется энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает – атомы отталкиваются.

При противоположно направленных спинах сближение атомов до некоторого расстояния r_0 сопровождается уменьшением энергии системы, т.е. атомы притягиваются. При $r = r_0$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, т.е. находится в наиболее устойчивом состоянии. Однако дальнейшее сближение атомов приводит к возрастанию энергии, т.е. отталкиванию атомов. Таким образом, в случае противоположно направленных спинов атомных электронов образуется молекула водорода H_2 – устойчивая система из двух атомов

водорода. Как рассчитали Гейтлер и Лондон, межъядерное расстояние в молекуле водорода $r_0 = 0.74 \text{ \AA}$. Возникновение молекулы водорода из атомов можно объяснить перекрыванием атомных электронных облаков с образованием молекулярного облака, учитывая, что s – облака атомов водорода имеют сферическую форму.

В месте перекрывания электронных облаков (т.е. в пространстве между ядрами) электронная плотность будет максимальной. Иначе говоря, вероятность пребывания электронов в пространстве между ядрами больше, чем в других местах. Благодаря этому, положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков, т.е. сближаются. Последнее подтверждается величиной межъядерного расстояния, равной 0.74 \AA . Это расстояние заметно меньше удвоенного радиуса атома водорода: $0.53 \text{ \AA} \times 2 = 1.06 \text{ \AA}$. Полученные Гейтлером и Лондоном значения межъядерного расстояния и энергии (435 кДж/моль) в молекуле водорода оказались близки к экспериментально найденным величинам. Итак, описать химическую связь означает – найти распределение электронной плотности в молекуле. В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. В «чистом» виде перечисленные типы связи проявляются редко. В большинстве соединений имеет место наложение разных типов связи.

ВАЖНЕЙШИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

К ним относят: прочность, длину и валентные углы. Мерой прочности химической связи является **энергия** связи. Её величина определяется работой, необходимой для разрушения связи, или выигрышем в энергии при образовании вещества из отдельных атомов. Образование 1 моль газообразного водорода из атомов сопровождается выделением 435 кДж энергии, а образование 1 моль азота – 946 кДж энергии, что позволяет заключить о большей прочности межъядерных связей в молекуле азота по сравнению с молекулой водорода. Вторая фундаментальная характеристика связи – её **длина**, под которой понимают рас-

стояние между центрами ядер атомов в молекуле или кристалле. Знание этого параметра позволяет качественно оценить прочность связи. Так, если в ряду однотипных соединений происходит уменьшение длины связи, то это обычно связано с упрочнением связи. Переход от одинарной связи к кратной (двойной или тройной) приводит к уменьшению длины связи, что, очевидно, также связано с упрочнением связи. Химическая связь характеризуется определенной пространственной направленностью. Углы между связями в молекуле называются **валентными углами**. Формы многоатомных молекул м.б. различны: 2^x атомные – линейные; 3^x атомные: линейные CO₂ и угловые – H₂O (угол равен 104.5°). Примеры связей: C – C 1.54Å ; C = C 1.33Å ; C ≡ C 1.20Å. Примеры однотипных соединений:

Cl ₂	O ₂	N ₂	
1.98	1.21	1.09	длина связи в Å
242	494	946	ΔH ²⁹⁸ _{дис.} , кДж/моль

С увеличением кратности связи уменьшается длина связи и возрастает значение энергии.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

В 1916 г. американский физико-химик Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает посредством электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Эта идея и послужила исходным пунктом для разработки современной теории ковалентной связи. Возникли различные распределения электронной плотности в молекуле. Наиболее широкое распространение получили два метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей. МВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи и позволил понять строение большого числа молекул. В основе этого метода лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем, электронная пара принадлежит двум атомам т.е. эта связь – двухэлектронная и двухцентровая.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

Этот метод позволяет обосновать обозначение химической связи с помощью черточки в структурных формулах соединений. Каждая черточка соответствует паре электронов, связывающей два атома, например: H_2 (H – H). Число общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, называется ковалентностью. Так ковалентность в водороде равна 1, азота в молекуле азота – трем, углерода в молекуле метана – 4.

Механизмы образования ковалентной связи

а) обменный и б) донорно-акцепторный. В первом случае связь образуется за счет перекрывания двух одноэлектронных атомных облаков. Например, в молекуле водорода: $H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$. В невозбужденном атоме азота имеется три неспаренных p-электрона. Следовательно, атом азота может образовывать три ковалентных связи, как в молекуле азота, так и в молекуле аммиака. Однако число ковалентных связей может возрасти за счет увеличения числа валентных электронов при переходе атома в возбужденное состояние. Рассмотрим пример в случае атома углерода, у которого в стационарном состоянии – два валентных электрона, а в возбужденном – четыре. Вследствие этого атом углерода может образовывать четыре связи, например, в молекулах органических соединений. Возбуждение атомов до нового валентного состояния требует энергии. Поэтому разделение парных электронов возможно в тех случаях, когда затрата энергии компенсируется энергией, выделяемой при образовании связей. Атомы элементов третьего и последующих периодов во внешнем электронном уровне имеют d-подуровень, на который могут переходить при возбуждении s- и p-электроны, например, у атома серы.

б) По донорно-акцепторному механизму ковалентная связь образуется за счет перекрывания двухэлектронного облака одного атома со свободной орбиталью другого. Связь в молекуле водорода по данному механизму может обра-

зоваться при взаимодействии разноименно заряженных ионов – протона H^+ и отрицательно заряженного иона водорода H^- , называемого гидрид-ионом:

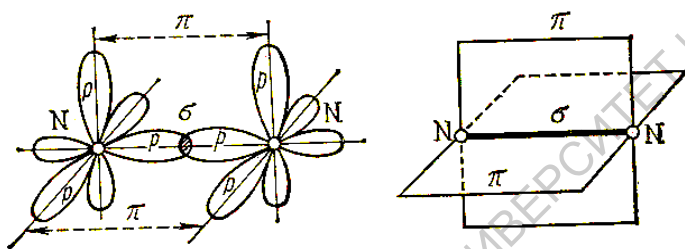
$\text{H}^+ + :\text{H}^- \rightarrow \text{H} : \text{H}$. При сближении ионов двухэлектронное облако гидрид-иона притягивается к протону и становится общим для обоих ядер водорода, т.е. превращается в двухэлектронное молекулярное облако. Частица, представляющая на связь двухэлектронное облако, называется донором. Частица со свободной орбиталью, принимающая эту электронную пару, называется акцептором. Другой пример, $:\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow [\text{NH}_4]^+$. Атом азота в аммиаке – донор, а протон – акцептор. Неподеленная пара электронов атома азота становится общей для двух атомов. Опытным путем установлено, что все четыре связи в катионе аммония равноценны, независимо от механизма их образования.

Рассмотрим характерные особенности ковалентной связи: **насыщаемость, направленность и поляризуемость**. Общее число ковалентных связей, которое способен образовывать каждый атом, ограничено. Оно определяется общим числом тех орбиталей, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Эта способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей получила название насыщенности ковалентной связи. **1 период – 1 (1s-орбиталь); 2 период – 4 (2s-орбиталь, три p-орбитали); 3 период – 9 (3s-орбиталь, 3p-орбитали, 3d-орбитали); 4 период – 9 (4s-орбиталь, 4p-орбитали, 3d-орбитали)**. Для третьего периода в большинстве случаев реализуется насыщенность, равная **6**, например, для серы, а также, равная **7** для хлора.

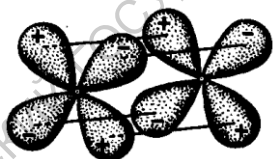
КРАТНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Ковалентная связь тем прочнее, чем выше степень перекрывания электронных орбиталей. Последняя зависит от формы и размеров электронных облаков, а также от способа перекрывания. Химическая связь, образованная перекрыванием электронных облаков вдоль оси, соединяющей центры взаимодействующих атомов, называется **σ -связью**. Эта связь характеризуется наибольшей энергией. Связь, образованная в результате перекрывания электронных облаков, расположенных перпендикулярно оси, соединяющей центры атомов, на-

зывается **π -связью**. Её энергия меньше, чем энергия **σ -связи**. **π -связь** образуется **p - и d -** электронами и в том случае, когда уже имеется **σ -связь**. **π -связь** обуславливает кратность связи. Если два атома могут связываться только одной общей парой электронов, то из-за большой прочности **σ -связи** между такими атомами всегда образуется **σ -связь**. **π -связь** осуществляется между атомами лишь в том случае, когда два атома связываются двумя или тремя общими электронными парами. Например, в молекуле азота образуется одна **σ -связь** (в направлении оси x) и две **π -связи** в направлении осей y и z . Электронные облака, участвующие в образовании **π -связей**, пространственно удалены друг от друга, поэтому они перекрываются такими участками, где электронная плотность относительно мала:



Кроме **σ - и π -связей** известна **δ -связь**. Она образуется при перекрывании **d - и f -** электронных облаков. Например, при образовании **δ d - d** связи происходит перекрывание всех четырех лепестков **d -** электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. **δ -связь** еще менее прочная, чем **π -связь**:



*$d-d$
 δ -связи*

НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ПОНЯТИЕ О ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

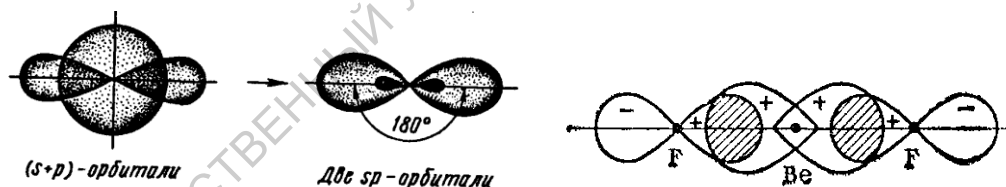
ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Определенное взаимное расположение связывающих электронных облаков называется направленностью химической связи. Для объяснения простран-

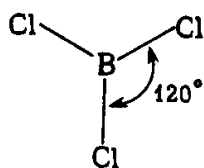
ственного строения молекул используется представление о гибридизации валентных орбиталей в данном атоме в процессе образования им химических связей. Под гибридизацией понимают процесс перестройки неравноценных по форме и энергии электронных облаков, приводящий к образованию гибридных облаков, уже одинаковых как по форме, так и по энергии. Данное понятие введено в химию американским ученым Полингом, согласно которому:

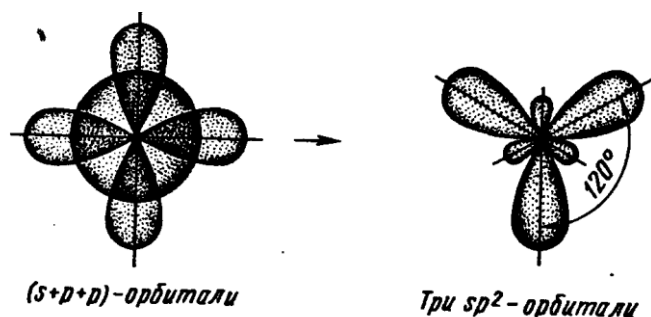
1. Число гибридных облаков должно быть равно числу исходных;
2. Гибридизация осуществляется для орбиталей разных по форме, но близких по энергии (орбитали принадлежат одному уровню, но разным подуровням). Химическая связь, образуемая за счет перекрывания гибридных орбиталей более прочная по сравнению с перекрыванием негибридных орбиталей. В зависимости от числа, участвующих в гибридизации p -орбиталей, образующиеся гибридные орбитали имеют различную пространственную ориентацию.

1 тип sp -гибридизация. У атома, имеющего $1s$ - и $1p$ - электрон будет возникать две гибридные орбитали, расположенные друг относительно друга под углом 180° . Пример – образование молекулы BeF_2 – линейная молекула.

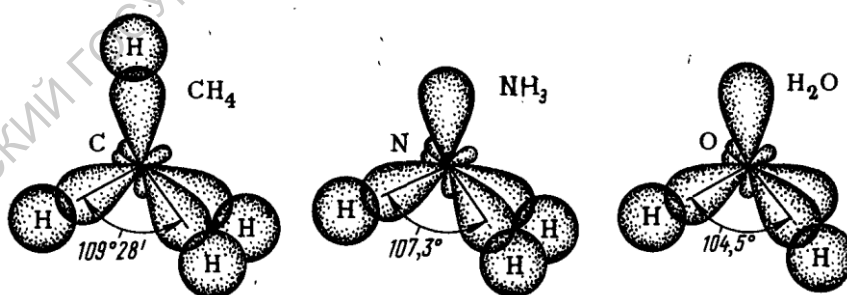
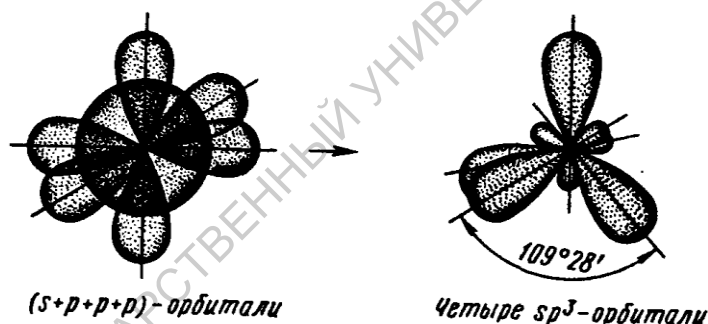


2 тип sp^2 –гибридизация. Гибридизация $1s$ - и $2p$ - орбиталей приводит к образованию трёх гибридных орбиталей, расположенных в плоскости под углом 120° . Пример – образование молекул BCl_3 , C_2H_4 . Строение молекул угловое плоскостное. Молекула BCl_3 имеет форму плоского равностороннего треугольника, в центре которого расположен атом бора.





Тип sp^3 -гибридизация. Гибридизация $1s$ - и $3p$ -орбиталей приводит к образованию четырех гибридных орбиталей, которые симметрично расположены в пространстве и ориентированы к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Такое расположение характерно для многих соединений углерода, например, CH_4 , NH_3 (валентный угол связи равен 107.3°), H_2O (валентный угол связи равен 104.5°). Уменьшение валентного угла связано с наличием у атома азота одной неподеленной электронной пары, а у атома кислорода – двух.



ПОЛЯРНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

В зависимости от характера распределения электронной плотности молекулы могут быть полярными и неполярными. Если двухатомная молекула со-

стоит из атомов одного элемента (азот, водород, фтор и т.д.), то электронные облака, осуществляющие ковалентную связь, распределяются в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае ковалентная связь называется неполярной или гомеополярной. В таких молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов (фторо-, хлороводород), то общее электронное облако смещено в сторону наиболее электроотрицательного атома. В этом случае возникает асимметрия в распределении заряда, а образующая ковалентная связь называется полярной или гетерополярной. Способность данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару характеризуется величиной относительной электроотрицательности (ОЭО). Эта величина в периодах слева направо увеличивается, а в подгруппах сверху вниз – обычно уменьшается. Наивысшей электроотрицательностью обладает фтор, за ним кислород, азот, хлор, бром, сера, углерод, фосфор, водород, бор, кремний и т.д.

Смещение электронного облака в полярных молекулах называется поляризацией, в результате которой центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают, т.е. полярные молекулы являются диполями. Пример – молекула хлороводорода: атом хлора имеет (–) эффективный заряд, а атом водорода (+) эффективный заряд. Расстояние между центрами тяжести называется длиной диполя. Для оценки полярности молекулы обычно пользуются постоянным дипольным моментом: $\mu = q \cdot \ell$. Дипольные моменты измеряют в дебаях (D). $1D = 3.33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. У неполярных молекул длина диполя равна нулю, следовательно, и $\mu = 0$, т.е. они не обладают постоянным дипольным моментом. У полярных молекул $\mu > 0$ и достигает значений 1- 4 D, а для молекул с ионным типом связи – 4-11 D. В химии значение величины дипольного момента очень велико: чем больше μ , тем выше реакционная способность молекул. Однако важна не только величина μ , но и легкость, с которой она изменяется во внешнем электрическом поле. Мерой этой легкости служит поляризуемость химической связи, под которой понимают способность связи

становится полярной или более полярной под действием внешнего электрического поля.

Под действием внешнего электрического поля увеличивается длина диполя полярной молекулы ($l' > l$) и, следовательно, увеличивается дипольный момент. В результате такой поляризации может произойти даже полный разрыв связи с переходом связывающей электронной пары к наиболее электроотрицательному атому. При этом образуются (–) и (+) ионы. Например: $\text{H} : \text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Такой процесс получил название ионизации молекул. Ионизироваться могут не только молекулы, но и атомы, причем роль внешнего электрического поля может играть другой атом, резко отличающийся от первого величиной электроотрицательности. При очень большой разнице в ЭО реагирующих атомов имеет место явная односторонняя поляризация с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов и возникает ионная молекула. Ковалентная связь переходит в свою крайнюю разновидность – ионную связь.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

МВС оказался недостаточен для описания ряда систем: 1. Молекулярный ион водорода $\text{H}_2^+ [\text{H} \cdot \text{H}]^+$ с $E_{\text{дис.}} = 256$ кДж/моль является устойчивым. Почему? 2. Молекула кислорода – парамагнитна, хотя по МВС в ней нет неспаренных электронов: $\text{O} : : \text{O}$ (σ и π -связи). Известно, что вещества, молекулы которых не содержат неспаренных электронов, не обладают собственным магнитным полем. Их называют диамагнетиками. Они выталкиваются из магнитного поля. Вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают собственным магнитным полем и называются парамагнетиками. Кислород притягивается магнитным полем – наблюдается расхождение теории (МВС) и практики.

Основные положения ММО

1. Молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле всех оставшихся электронов и ядер – главное отличие от МВС. В МВС связь локализована, она двухцентровая.

2. В ММО рассматривается распределение электронов по молекулярным орбиталям (МО). Как и атомная орбиталь (АО) МО должна характеризоваться всем набором квантовых чисел. АО – одноцентровая, МО – многоцентровая.

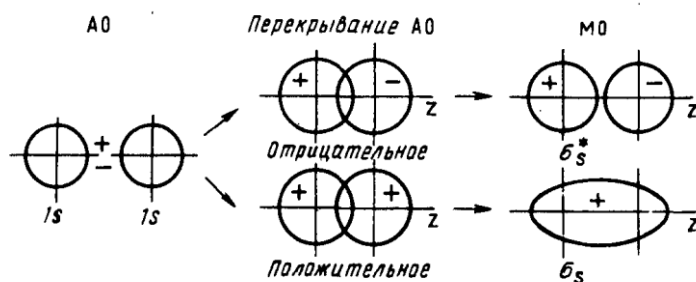
Описание молекулы по методу ММО

1. Найти распределение электронов по МО
2. Определить тип орбитали (σ -, π -, δ -)
3. Определить энергию орбитали
4. Электроны по МО распределяются в порядке возрастания их энергии. При этом должны выполняться принципы Паули и Хунда. МО сложнее по форме, чем АО. Рассмотрим линейную комбинацию АО (ЛКАО). ЛКАО и есть МО! Пусть АО атома А – ψ_A ; АО атома В – ψ_B . Их линейная комбинация (т.е. сложение и вычитание) даст МО двух типов: при сложении возникает МО ψ_+ ; при вычитании – МО ψ_- .

$$\psi_+ = c_1 \psi_A + c_2 \psi_B \quad \psi_- = c_3 \psi_A - c_4 \psi_B \quad c_1, c_2, c_3, c_4 - \text{коэффициенты, которые указывают долю участия АО в формировании МО.}$$

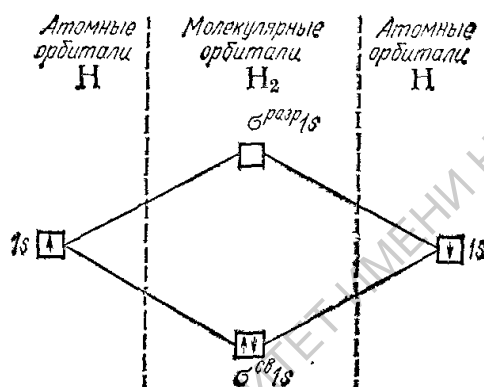
Связывающие и разрыхляющие МО

Комбинация, когда два ядра одинаковы $c_1 = c_2$ и $c_3 = c_4$. Схема образования связывающей молекулярной орбитали (МО) и разрыхляющей (МО^p). Две атомные 1s- орбитали. Если орбитали имеют одинаковый знак волновой функции происходит положительное перекрывание; при этом образуется σ_{1s} - связывающая МО. Она характеризуется повышенной электронной плотностью между ядрами атомов и имеет более низкое значение энергии. При отрицательном перекрывании образуется σ_{1s}^* – разрыхляющая МО, энергетически невыгодна, поскольку электронная плотность на этой орбитали концентрируется за ядрами. Образование МО из АО обычно изображают в виде энергетической диаграммы, где по вертикали откладывают значения энергии орбиталей.



Электронная формула молекулы водорода: $2\text{H}[1s^1] = \text{H}_2[(\sigma_{1s})^2]$

Энергетическая диаграмма H_2 :



Двухатомные гомоядерные молекулы элементов первого периода

МО	H_2^+	H_2	He_2^+	(He_2)
σ_{1s}^*			↑	↑↓
σ_{1s}	↑	↑↓	↑↓	↑↓
$E_{\text{св}}$ кДж/моль	256	435	230	0
Длина связи (Å)	1.06	0.74	1.08	—
Порядок связи	0.5	1	0.5	0

Реально молекула гелия не существует. Порядок или кратность связи определяется отношением: число электронов на связывающих орбиталях минус число электронов на разрыхляющих орбиталях, деленное на число связанных центров.

Двухатомные гомоядерные молекулы элементов второго периода

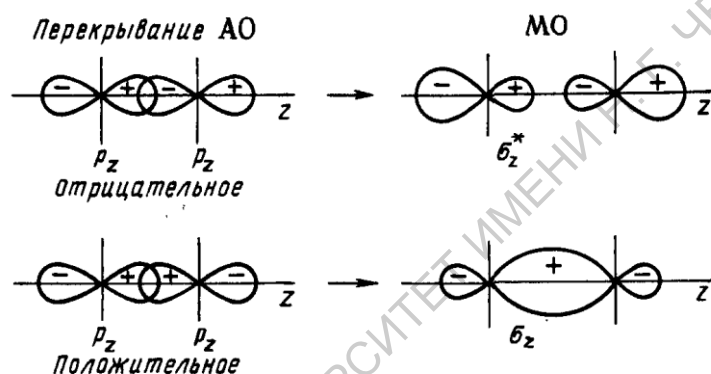
Валентные орбитали: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Перекрывание возможно, когда:

1. АО должны иметь близкие значения энергии;

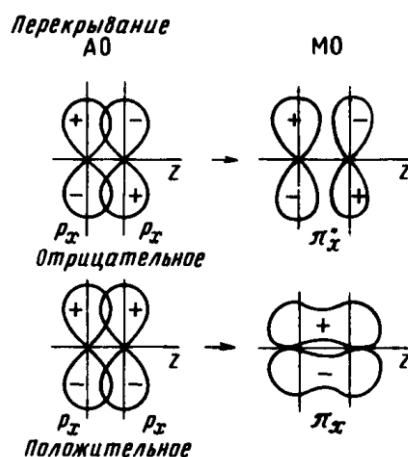
2. Перекрывание электронных облаков взаимодействующих АО д. б. максимально;

3. АО должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно линии связи в молекуле (если МО имеет ось симметрии её называют σ -МО, если плоскость симметрии – π -МО).

Комбинация из $2s$ -орбиталей, как и в случае атомных $1s$ -орбиталей, соответствует образованию двух молекулярных σ -орбиталей: σ_{2s} и σ_{2s}^* . Комбинация атомных $2p_z$ -орбиталей дает молекулярные σ -орбитали.

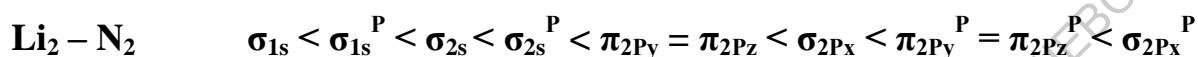


Комбинация двух $2p_x$ -орбиталей дает молекулярные π -орбитали. Если вместо атомных $2p_x$ -орбиталей скомбинировать $2p_y$ -орбитали, то получатся аналогичные МО π -типа, но повернутые на 90° вокруг межъядерной оси молекулы. Поскольку энергия $2p_y$ и $2p_x$ -орбиталей одинакова, то перекрываться они будут одинаковым способом. Т.о., возникающие МО $2p_y$ и $2p_x$ -связывающие имеют одинаковую энергию и форму; то же самое будет относиться и к $2p_y$ и $2p_x$ -разрыхляющим МО.



Распределение электронов по МО молекул элементов второго периода

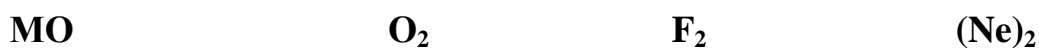
Принцип минимальной энергии для молекул элементов второго периода различен: один для молекул начала периода ($\text{Li}_2 - \text{N}_2$) и другой для молекул элементов конца периода ($\text{O}_2 - \text{Ne}_2$).



МО	Li_2	(Be_2)	B_2	C_2	N_2
σ_{2Px}^P					
$\pi_{2Py}^P = \pi_{2Pz}^P$					
σ_{2Px}					$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2Py} = \pi_{2Pz}$			$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^P		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$E_{\text{СВ.}}$	105	—	280.4	620	
946					
Å	2.67	—	1.59	1.31	1.10
Порядок связи	1	0	1	2	3

С B_2 по N_2 по мере заполнения электронами связывающих МО межъядерное расстояние в молекулах уменьшается, а энергия диссоциации молекул возрастает. С O_2 по (Ne_2) в молекулах наблюдается увеличение числа разрыхляющих МО орбиталей, что приводит к уменьшению прочности молекул; при этом межъядерное расстояние увеличивается, а энергия диссоциации молекул уменьшается.

$2\text{O}[1s^2 2s^2 2p^4] = \text{O}_2[\text{K K}^P (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^P)^2 (\sigma_{2Px})^2 (\pi_{2Py,z})^4 (\pi_{2Py}^P)^1 (\pi_{2Pz}^P)^1]$ - электронная формула молекулы кислорода по ММО, из которой видно наличие двух неспаренных электронов на разрыхляющих МО, отвечающих за парамагнетизм кислорода.



$\sigma_{2P_x}^P$			$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2P_y}^P = \pi_{2P_z}^P$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_{2P_y} = \pi_{2P_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2P_x}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^P	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
E	494	159	–
Å	1.21	1.42	–
Порядок связи	2	1	0

Двухатомные гетероядерные молекулы элементов второго периода

NO, CO, NO⁺, CN⁻. Молекула CO изоэлектронна молекуле N₂.

В связывающую орбиталь больший вклад вносит орбиталь более электроотрицательного атома; а в разрыхляющую – орбиталь менее электроотрицательного атома.

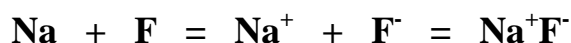
MO	CO	MO	NO
$\sigma_{2P_x}^P$		$\sigma_{2P_x}^P$	
$\pi_{2P_y}^P = \pi_{2P_z}^P$		$\pi_{2P_y}^P = \pi_{2P_z}^P$	\uparrow
σ_{2P_x}	$\uparrow\downarrow$	σ_{2P_x}	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2P_y} = \pi_{2P_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\pi_{2P_y} = \pi_{2P_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2s}^P	$\uparrow\downarrow$	σ_{2s}^P	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$

Образование химической связи может происходить: 1) за счет одноэлектронных орбиталей; 2) за счет двухэлектронных орбиталей; 3) за счет вакантных орбиталей.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Исходным пунктом для разработки современных представлений об ионной связи послужила теория немецкого ученого Косселя, предложенная в 1916

г. Коссель обратил внимание на то, что электронные структуры внешнего энергетического уровня благородных газов являются особенно прочными, энергетически выгодными. Поэтому было предположено, что атомы всех элементов стремятся построить свой внешний уровень аналогично благородным газам. Эта тенденция может быть реализована путем перераспределения электронов взаимодействующих атомов, результатом чего является образование между ними химической связи. Рассмотрим это на примере атомов фтора, неона и натрия. Для приобретения конфигурации атома неона атом фтора должен присоединить, а атом натрия – отдать один внешний электрон. При химическом взаимодействии атомов образуются ионы натрия и фтора. Эти ионы будут притягиваться друг к другу за счет электростатических сил, образуя ионную молекулу в газовой фазе:



Химическая связь, осуществляющаяся за счет взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, называется ионной связью. Соединения с типичной ионной связью образуются из атомов, резко отличающиеся по величине электроотрицательности, т.е. при взаимодействии типичных металлов с типичными неметаллами, например, соединений галогенидов щелочных металлов.

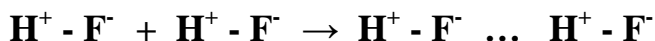
В отличие от ковалентной связи ионная связь не обладает направленностью. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Ионная молекула, как сильно полярная, представляет собой диполь. А это значит, что два разноименных иона, притянувшиеся друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами, т.е. ионная связь не обладает насыщенностью. Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. к соединению друг с другом, особенно в жидком и твердом состояниях. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют ионную кри-

сталлическую решетку. Эти вещества имеют высокие температуры плавления и кипения, значительные дипольные моменты молекул. В расплавленном и растворенном состояниях проводят электрический ток. Необходимо отметить, что ионные соединения характеризуются степенью ковалентности. В них не происходит полного перехода электрона от одного атома к другому. В кристалле хлорида натрия отрицательный заряд атома хлора не равен заряду электрона, а составляет лишь 0.87 этого заряда. Таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия. Последнее объясняется поляризующим действием катиона, в результате чего внешнее электронное облако аниона смещается. Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Из этого следует, что ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи. Даже во фториде франция ионная связь составляет 93-94%, а остальная часть приходится на ковалентную связь. Таким образом, рассмотренные типы связи отличаются лишь степенью поляризации: ионная и ковалентная неполярная связь являются крайними случаями ковалентной полярной связи.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

В тех случаях, когда водород соединён с сильно отрицательным элементом, он может образовать ещё одну дополнительную связь, правда менее прочную, чем обычная валентная связь. Наличие этой связи было установлено русскими учёными Ильинским и Бекетовым. Эта связь является промежуточной между химической и межмолекулярной связью и получила название водородной связи. Водородная связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу с уникальными свойствами. Если рассматривать эту частицу как катион, то она: 1) во-первых, не имеет электронов и испытывает только притяжение; 2) во-вторых, обладает ничтожно малым радиусом. Возникновение водородной связи можно объяснить действием электростатических сил. Так, при образовании полярной ковалентной связи между атомами водорода и фтора, связующее электронное облако значительно смещено к наиболее электроотрицательному атому фтора. В результате последний

приобретает значительный отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) практически лишён электронного облака. Между протоном одной молекулы и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи:



Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома – партнёра и чем меньше его размеры. Поэтому она характерна, прежде всего, для соединений фтора, кислорода, азота и, в меньшей степени, для соединений хлора и серы. В той же последовательности меняется и энергия водородной связи: $\text{H} \dots \text{F} - 83$; $\text{H} \dots \text{O} - 20$; $\text{H} \dots \text{N} - 8$ кДж/моль. Следует отметить, что энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150-400 кДж/моль). Однако такой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул т.е. объединение их в димеры и полимеры.

Способность к ассоциации проявляют вода, аммиак, спирты и многие другие жидкости. Ассоциация приводит к повышению температур плавления и кипения, изменению растворяющей способности. Поскольку энергия водородной связи невелика, то повышение температуры приводит к разрыву водородных связей. Поэтому она характерна для веществ в жидком и твердом состоянии. Вопрос о природе водородной связи окончательно не решён. Очевидно, что здесь играет роль и междипольное взаимодействие, и эффект поляризации, и донорно-акцепторный механизм.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

По строению электронной оболочки атомов к металлам относят все s-элементы, кроме водорода и гелия; все d- и f-элементы, а также ряд p-элементов – алюминий, олово, свинец и др. Металлы в конденсированном состоянии обладают: 1) способностью к отражению света; 2) высокой тепло- и электропроводностью; 3) ковкостью; 4) текучестью. Они имеют сравнительно высокие температуры плавления и кипения. Такие свойства металлов объясняются на-

личием у них металлической химической связи. Атомы металлов содержат на внешнем энергетическом уровне от 1 до 3 электронов, которые достаточно слабо связаны со своим ядром. В то же время атомы металлов имеют много свободных валентных орбиталей. Эти орбитали перекрываются друг с другом, обеспечивая электронам способность свободно перемещаться между ядрами во всем объеме металла. Следовательно, в кристаллической решетке металлов электроны обобществлены. Они непрерывно перемещаются между положительно заряженными ионами, расположенными в узлах кристаллической решетки, электростатически притягивая их, обеспечивая устойчивость решетки. **Химическая связь**, образующаяся в результате электростатического притяжения между ионами металлов и обобществленными электронами, **называется металлической связью**. Металлическая связь имеет определенное сходство с ковалентной, поскольку основана на обобществлении валентных электронов. Однако, в образовании ковалентной связи участвуют валентные электроны только двух взаимодействующих атомов, в то время как при образовании металлической связи в обобществлении электронов участвуют все атомы. Именно поэтому металлическая связь не обладает пространственной направленностью и насыщенностью. Энергия её связи в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В веществах с молекулярной структурой наряду с внутримолекулярными взаимодействиями имеет место и межмолекулярное взаимодействие. Силы этого взаимодействия называются силами Ван-дер-Ваальса – по имени голландского ученого, разработавшего количественную сторону теории межмолекулярного взаимодействия. Ван-дер-Ваальсовы силы значительно слабее ковалентных (8-20 кДж/моль) и проявляются они на больших расстояниях (до 10Å). Эти силы ничтожно малы в газах, проявляются в большей степени в жидкостях и имеют наибольшее значение в твердых телах, где молекулы могут совершать колебательные движения. В основе природы этих сил лежит электростатиче-

ское взаимодействие диполей. Однако механизм возникновения диполей в различных веществах различен.

Если вещество состоит из полярных молекул (HCl , H_2O), то в конденсированном состоянии молекулы ориентируются по отношению друг к другу своими разноименно заряженными концами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение. Такой вид межмолекулярного взаимодействия называется ориентационным или диполь-дипольным взаимодействием. Нагревание усиливает тепловое движение молекул и тем самым уменьшает возможность ориентации. Поэтому с повышением температуры ориентационное взаимодействие слабеет.

Если молекулы веществ неполярны, то ориентационный эффект отсутствует. Однако, если молекулы способны к поляризации (CO_2), то наблюдается возникновение наведенных или индуцированных диполей. Причина их появления обычно состоит в том, что каждый атом создает вблизи себя электрическое поле. Это поле оказывает поляризующее действие на ближайший атом соседней молекулы. Молекула поляризуется и образовавшийся индуцированный диполь, в свою очередь, поляризует соседние молекулы. В результате происходит взаимное притяжение молекул друг к другу. Это так называемое индукционное взаимодействие. Оно практически не зависит от температуры и тем значительнее, чем больше поляризуемость молекулы. Индукционное взаимодействие наблюдается также и между полярными молекулами, но при этом оно значительно слабее ориентационного.

Для благородных газов оба слагаемых рассмотренных взаимодействий равны нулю: частицы этих веществ неполярны и их электронные оболочки являются весьма жесткими, не поляризуются. Тем не менее благородные газы сжижаются. Это свидетельствует о существовании ещё одной составляющей межмолекулярных сил. Какова её природа? При рассмотрении атомов благородных газов статистическое распределение зарядов в них таково, что эти атомы не должны влиять друг на друга. Однако опыт и квантовая теория свидетельствуют о том, что в любых условиях (в том числе и при температуре абсо-

лютного нуля) содержащиеся в атоме частицы находятся в непрерывном движении. В процессе движения электронов распределение зарядов внутри атомов становится несимметричным, в результате чего возникают мгновенные диполи. При сближении молекул движение этих мгновенных диполей перестает быть независимым, что и вызывает притяжение. Взаимодействие мгновенных диполей – вот третий источник межмолекулярного притяжения. Этот эффект, имеющий квантовомеханический характер, получил название дисперсионного взаимодействия, т.к. колебания электрических зарядов вызывают и дисперсию света.

Для реальных молекул проявляются в определенной степени все три типа взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное. Относительный вклад каждого зависит от полярности и поляризуемости молекул вещества.

ЛЕКЦИЯ 8

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

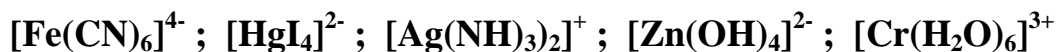
Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических соединений. К ним принадлежат многие металлоорганические соединения, связывающие воедино неорганическую и органическую химию. Комплексные соединения – это витамины, например, В₁₂. Гемоглобин, хлорофилл – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах.

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1893г. Альбертом Вернером (швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии). В основу теории он выдвинул идею о координации, т.е. о пространственном окружении иона металла анионами или нейтральными молекулами.

В структуре комплексных соединений различают координационную (внутреннюю) и внешнюю сферу. Координационная сфера состоит из центральной частицы – **комплексообразователя** (ион или атом) и окружающих его **лигандов** (от слова связанный – ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу комплекса. В формулах комплексных соединений координационная сфера заключается в квадратные скобки. Внутренняя и внешняя сферы сильно различаются по устойчивости.

Примеры: $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_2[HgI_4]$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $K_2[Zn(OH)_4]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Число лигандов, окружающих центральный ион, называют **координационным числом**. Координационная (внутренняя) сфера сохраняется и в растворах комплексных соединений. Рассмотренные ранее вещества в растворе диссоциируют с образованием комплексных ионов:



Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты. Примеры:

КИСЛОТЫ	ОСНОВАНИЯ	СОЛИ	НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Рассмотрим процесс диссоциации комплексных соединений – электролитов. Частицы внешней сферы легко отщепляются в водном растворе. По первичной диссоциации комплексные соединения – сильные электролиты:



Классификация комплексных соединений

1. По характеру электрического заряда различают **катионные**, в которых осуществляется координация нейтральных молекул (H_2O , CO , NH_3) вокруг иона металла: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2^-$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$.

Анионные: $\text{K}^+[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; $\text{K}_2^+[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

Нейтральные: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – пример комплексных соединений без внешней сферы.

2. Комплексообразование наиболее характерно для переходных металлов: меди, серебра, золота, хрома и элементов восьмой группы ПС, т.е. это d- и f- элементы.

3. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы образуют анионные комплексы: $\text{K}[\text{PF}_6]$. Типичные металлические элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) образуют немногочисленные катионные комплексы: $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Амфотерные элементы образуют как катионные, так и анионные комплексы: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

4. По природе лиганда комплексные соединения различают:

H_2O – аквакомплексы; NH_3 – амминкомплексы; OH^- – гидроксокомплексы;

CN^- – цианидные; L – анионы различных кислот – ацидокомплексы.

Координационное число (К.Ч.) для некоторых комплексообразователей, например, для хрома, платины постоянно и равно 6. Однако для большинства ионов-комплексообразователей оно может быть различным: чаще всего К.Ч. равно 6 и 4.

Названия комплексных соединений, используемые в настоящее время, рекомендованы Международным Союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Название комплексного иона начинают с указания состава внутренней сферы. Например, называют анионы, прибавляя к латинскому названию окончание «о»: хлоро- Cl^- , циано- CN^- , сульфито- SO_4^{2-} , гидроксо- OH^- и т. д. Далее называют нейтральные лиганды. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака – аммин, для воды – аква. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание : ат, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления металла. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнесферные катионы. Примеры:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I)

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат (III) калия

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия.

Нейтральные комплексные соединения называют в именительном падеже; степень окисления не указывают. Примеры:

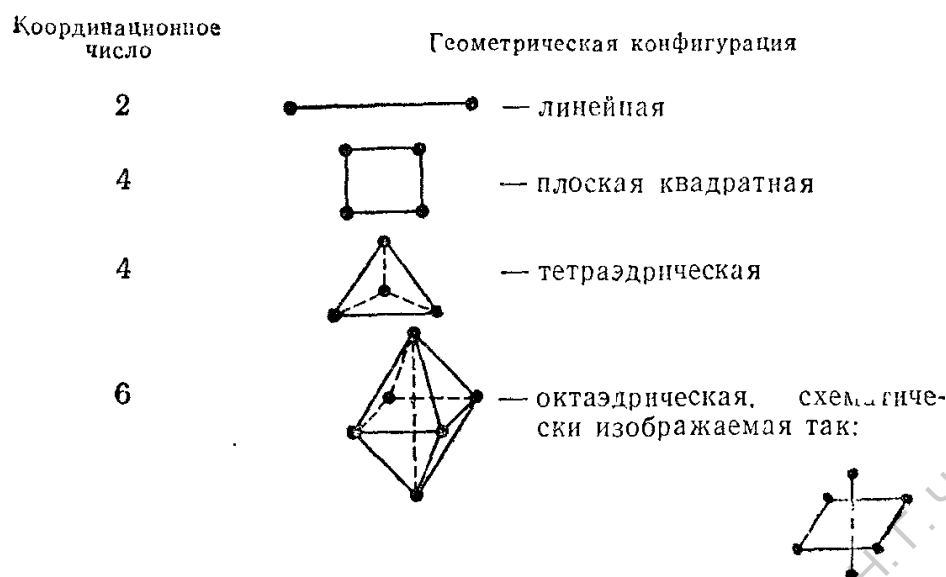
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ – хлоридинитритотриамминкобальт

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквахром.

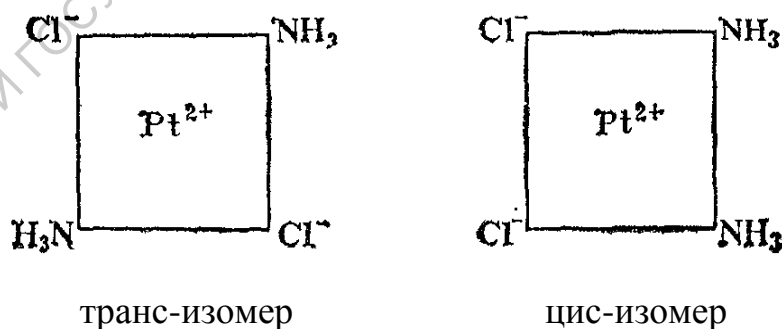
Пространственное строение и изомерия комплексных соединений

Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома. Чаще встречаются четные К.Ч. 2, 4 и 6. Им соответствуют

следующие геометрические конфигурации:



Впервые правильные представления о пространственном строении комплексных соединений сформированы Вернером. Так для К.Ч., равного 4, и тетраэдрической конфигурации все положения лигандов относительно центрального атома эквивалентны. Поэтому тетраэдрические комплексы типа $[MA_2B_2]$, где M – центральный атом, а A и B – лиганды, не имеют изомеров. Другое наблюдается в комплексах платины (II), например, соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ встречается в виде двух изомерных форм, отличающихся по цвету, растворимости, дипольному моменту, реакционной способности и т.д. Они представлены в виде цис- и транс-изомеров:



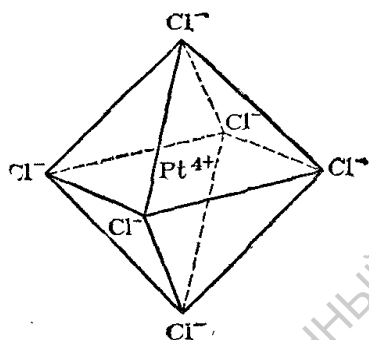
Отсюда был сделан вывод о расположении лигандов по квадрату вокруг центрального атома, т.к. именно для этой конфигурации у соединений типа $[MA_2B_2]$ должно быть два изомера. При увеличении числа различных замести-

телей число изомеров растёт и для соединений типа $[MABCD]$ для квадратной конфигурации возможно три изомера.

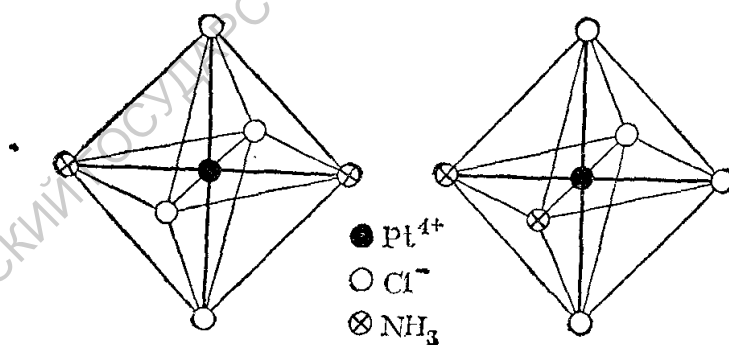
Изучая явление изомерии комплексных соединений с К.Ч., равным 6, Вернер пришел к выводу, что в этом случае лиганды должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра.

1. В случае, когда все координированные группы одинаковы $[PtCl_6]$, то их перестановка не изменит структуры комплекса.
2. Однако, если группы не одинаковы $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, то возможно различное их расположение, вследствие чего могут образоваться изомеры, отличающиеся по окраске и свойствам.

Пространственное строение комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$:



Пространственное строение изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$:



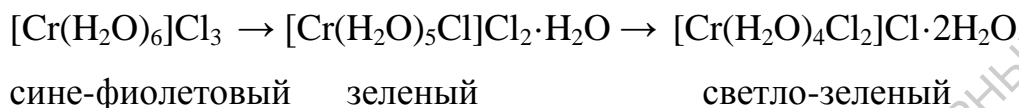
транс-изомер

цис-изомер

1. Подобного рода пространственная изомерия наблюдается и у ряда других комплексов с шестью лигандами во внутренней сфере.

2. К геометрической изомерии относят зеркальную (или оптическую изомерию).

3. Кроме геометрической изомерии, известны и другие виды изомерии комплексных соединений, обусловленные различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Так гидратная изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например:



При этом цвет комплекса изменяется от сине-фиолетового до светло-зеленого.

4. Ионизационная изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

5. Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Образование многих комплексных соединений в первом приближении объясняют электростатическим притяжением между центральным катионом металла и анионами или полярными молекулами лигандов. Наряду с силами притяжения действуют и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными лигандами. В результате образуется устойчивая группировка атомов (ионов), обладающих минимальной энергией.

Количественные расчеты на основе такой электростатической модели впервые были выполнены Косселем и Магнусом, которые принимали ионы за недеформированные шары и учитывали их взаимодействие по закону Кулона. Однако электростатическая теория не принимала во внимание природу центрального атома и лигандов, особенности строения их электронных орбиталей. Для учета этих факторов электростатическая теория была дополнена поляриза-

ционными представлениями. Согласно им комплексообразованию благоприятствует участие в качестве центральных атомов небольших многозарядных катионов d-элементов, обладающих сильным поляризующим действием, а в качестве лигандов – больших легко поляризующихся ионов или молекул.

Поляризационные представления оказались полезными для объяснения устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений. Однако многие другие свойства оказались необъяснимыми.

1. Так с позиции этой теории комплексы с К.Ч., равным 4, должны иметь тетраэдрическое строение. В действительности некоторые комплексы, в частности, образованные Pt(II) построены в форме плоского квадрата.

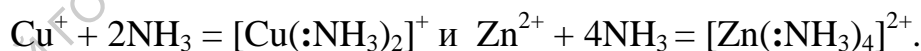
2. Данная теория не в состоянии объяснить особенности реакционной способности комплексных соединений, их магнитные свойства и окраску.

Более точное и полное описание комплексных соединений может быть получено только на основе квантовомеханических представлений о строении атомов и молекул. В настоящее время существует несколько методов.

1) По методу валентных связей предполагается образование донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами за счет пар электронов, предоставляемых лигандами. Примеры:



аналогично идет образование аммиакатов:



Ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют законченный третий энергетический уровень, а в следующем – четвертом у них есть свободные 4s- и 4p- орбитали. В комплексе $[\text{Cu}(\text{:NH}_3)_2]^+$ две электронных пары молекул аммиака занимают две sp-гибридных орбитали, что обуславливает линейное строение частицы. В комплексе $[\text{Zn}(\text{:NH}_3)_4]^{2+}$ четыре электронных пары молекул аммиака занимают $4sp^3$ – гибридные орбитали, следовательно, комплекс имеет тетраэдрическое строение. При образовании донорно-акцепторных связей в комплексах могут участвовать и d-орбитали.

Таблица. Виды гибридизации и соответствующие им структуры комплексов

Гибридизация	Структура комплекса	Комплексообразователь
sp	линейная	Ag ⁺ Hg ²⁺
sp ³	тетраэдрическая	Al ³⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Ti ³⁺ Fe ²⁺ Ni ²⁺
sp ³ d	плоская квадратная	Pt ²⁺ Pd ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺ Au ³⁺
sp ³ d ²	октаэдрическая	Cr ³⁺ Co ³⁺ Ni ²⁺ Pd ⁴⁺ Pt ⁴⁺

Метод валентных связей является приближенным; он мало пригоден для расчета энергии связи и ряда других характеристик комплексных соединений, например таких, как спектры поглощения.

2) Наиболее строгое объяснение природы связи в комплексных соединениях достигается применением метода ММО. Для комплекса волновая функция молекулярной орбитали ($\psi_{\text{мо}}$) представляет собой линейную комбинацию (ЛК), состоящую из волновых функций орбитали центрального атома металла и групповой орбитали лигандов:

$\psi_{\text{мо}} = \alpha \times \varphi_{\text{м}} \pm \beta \sum c \times \varphi_{\text{л}}$, где α , β и c - коэффициенты; знак (+) отвечает связывающей орбитали, знак (-) разрыхляющей.

Молекулярные орбитали образуются по тому же принципу и обладают теми же свойствами, что и молекулярные орбитали в 2^x-атомных молекулах. Отличие заключается в том, что в комплексных соединениях молекулярные орбитали являются многоцентровыми, делокализованными, подобно тому, что имеет место, например, в молекуле бензола.

3) Теория кристаллического поля. Эта теория рассматривает взаимодействие лигандов на d-орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе энергии всех d-электронов одинаковы – все электроны занимают один энергетический уровень. Лиганды могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами. Между электронными облаками d-электронов и отри-

цательными лигандами действуют силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии d-электронов.

Однако это воздействие лигандов на различные d-орбитали неодинаково. Энергия электронов на d-орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d-орбиталях, удаленных от лигандов, меньше. В результате под действием лигандов происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей. Энергия расщепления м. б. рассчитана теоретически методами квантовой механики или определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Спектр поглощения в видимой и УФ областях обусловлен переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Вещество поглощает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения (а, следовательно, и окраска) большинства комплексов d-элементов обусловлен электронными переходами с низшей d-орбитали на d-орбиталь с более высокой энергией.

Теория кристаллического поля объясняет известный химикам факт, что ионы вставных декад окрашены, а ионы, имеющие конфигурацию благородных газов бесцветны. Пример, ион Cu^+ - бесцветен, т. к. его конфигурация d^{10} (переходы электронов невозможны). Ионы Cu^{2+} (d^9) одна d-орбиталь свободна.

Хотя теория кристаллического поля оказалась плодотворной в трактовке магнитных, оптических и других свойств комплексных соединений, она не смогла объяснить сам факт образования некоторых комплексов. Дело в том, что данная теория учитывает влияние лигандов на центральный ион, не принимая во внимание участия электронов лигандов в образовании связей с центральным ионом. Поэтому применение теории кристаллического поля ограничено, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи между центральным атомом и лигандами.

ЛЕКЦИЯ 9-10

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Одной из задач химии является исследование и описание процессов превращения веществ. Химические процессы изучают, рассматривая лишь начальное и конечное состояние взаимодействующих тел. При этом не учитывают путь, по которому протекает процесс, и развитие процесса во времени. Такой подход называют термодинамическим. Совокупность тел, изолированных от окружающего пространства, называют системой. Если в системе возможен массо- и теплообмен, её называют термодинамической (открытой). В случае отсутствия массо- и теплообмена, система называется изолированной. Однофазная система – гомогенная; система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной. Состояние системы характеризуется совокупностью её свойств и т/д параметрами T, P, V (мольный или удельный). Изменение хотя бы одного из параметров ведет к изменению состояния системы. Уравнение состояния системы в неявном виде: $F(P, T, V) = 0$.

Конкретный вид уравнения состояния известен лишь для ограниченного числа наиболее простых объектов, например, уравнение Клапейрона-Менделеева:

$PV = nRT$ – уравнение состояния идеального газа.

Одна из фундаментальных функций состояния системы – полная энергия E – это сумма трёх составляющих: кинетической энергии движущейся системы $E_{\text{кин}}$; потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей (например, гравитация, электромагнитное и др.) и внутренней энергии системы U : $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U$. При т/д описании предполагают, что система находится в относительном покое ($E_{\text{кин}} = 0$) и воздействие внешних сил мало ($E_{\text{пот}} = 0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом её внутренней энергии $E = U$. Последняя складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного молекулярного движения, энергии притяжения и отталкивания частиц, энергии электронного возбуждения, энергии межъядерного и внутриядерного взаимодействия частиц и т.д., т.е.

количественный учет практически невозможен. Поэтому для т/д анализа системы важно знать изменение внутренней энергии ΔU при переходе из начального в конечное состояние.

1 закон т/д «Общий запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепло- и массообмен с окружающей средой».

Сообщенное системе тепло Q расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил: $Q = \Delta U + A$ – математическое выражение 1 закона т/д – закона сохранения энергии (A – работа). Для наглядного представления физического смысла работы против внешних сил, рассмотрим систему, представляющую собой газ, который заключен в цилиндр, отделенный от внешней среды. Поршень в цилиндре перемещается без трения.

1. Если поршень закреплен неподвижно $V = \text{const}$, то теплота полностью идет на увеличение запаса внутренней энергии: $\Delta U = Q_V$, поскольку работа расширения при $V = \text{const}$ равна нулю $A = 0$. Q_V – тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$. В случае химической реакции, протекающей без изменения объема системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции: $\Delta U = -Q_V$. Для экзотермических реакций $Q_V < 0$; эндотермических реакций $Q_V > 0$.

2. Если поршень в цилиндре перемещается свободно, то газ, расширяясь, совершит работу: $A = F \cdot h \rightarrow A = P \cdot S \cdot h$, где F – сила, действующая на поршень; h – высота перемещения; P – давление; S – площадь поршня. Поскольку $S \cdot h = \Delta V$ – изменение объема, то: $A = P \cdot \Delta V = P (V_2 - V_1)$ – это соответствует $P = \text{const}$. Тогда $Q_P = \Delta U + P(V_2 - V_1)$ ($Q = \Delta U + A$). Обозначим запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях как $\Delta U = U_2 - U_1$, тогда $Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$.

Введем новую функцию H – энтальпию, которую можно представить $H = U + PV$, H – функция состояния, тогда $\Delta H = Q_P$. Энтальпия, как функция состояния, эквивалентна внутренней энергии и является функцией состояния при т/д описании химических процессов при $P = \text{const}$. При изменениях агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменение энталь-

пии равно по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения. Аналогично, в случае химической реакции: $\Delta H = - Q_p$ при постоянной температуре и постоянном давлении. Для экзотермических реакций $Q_p < 0$; для эндотермических реакций $Q_p > 0$.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ.

ЗАКОН ГЕССА

Химические реакции протекают как с выделением, так и с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Например, горение магния, разложение карбоната кальция, горение ракетного топлива – метилгидразина ($H_2N-NHCH_3$), горение УВ (природный газ) и т.д. Такая энергия, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических и некоторых физических процессах (конденсация пара в жидкость или кристаллизация жидкости) называется внутренней энергией вещества. При химических реакциях измеряют тепловой эффект и судят об изменении энергетического запаса. Поскольку для химических процессов важна тепловая энергия, направление и скорость химических реакций будут меняться с температурой. Уравнения химических реакций, в которых фиксируется тепловой эффект, называют термохимическими.

Термодинамика рассматривает изменение энергии при протекании химических процессов. Для самопроизвольно протекающих реакций характерно выделение большого количества тепла. Между возможностью протекания самопроизвольного процесса и количеством энергии, которая либо выделяется, либо поглощается или, другими словами, изменением энтальпии процесса ΔH существует связь: если $\Delta H > 0$ $Q < 0$ – эндотермический процесс; если $\Delta H < 0$ $Q > 0$ – экзотермический процесс. Отчего же зависит изменение энтальпии для любой реакции? Оказывается, от 1) температуры, 2) давления, а для реакций в растворах в некоторой степени от 3) концентрации. **Изменение энтальпии не зависит от пути протекания реакции, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.** Это было установлено в 1836г. рус-

ским академиком Гессом – основной закон термохимии при P и $V = \text{const}$. **Закон Гесса – это 1 закон т/д к химическим процессам.**

1 следствие закона: тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

2 следствие: стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ. При вычислениях суммирование происходит с учетом числа моль, участвующих в реакции веществ.

$$\Delta H^0_{298} (\text{р-ции}) = \sum \Delta H^0_{298} (\text{продукт.}) - \sum \Delta H^0_{298} (\text{исход.})$$

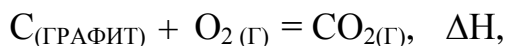
Тепловые эффекты относят к 1 моль вещества (кДж/моль). Количество теплоты, выделенной при образовании 1 моль соединения из простых веществ, называют теплотой образования этого соединения. При этом теплоты образования простых устойчивых веществ принимают, равными нулю. Тепловые эффекты зависят: 1) от количеств реагирующих веществ и продуктов реакции; 2) от T и P . Поэтому тепловой эффект реакции относится к стандартным условиям: $P = 101.325$ кПа, $T = 298\text{K}$; 3) от агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции (г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое).

Термохимическое уравнение синтеза 1 моль воды имеет вид

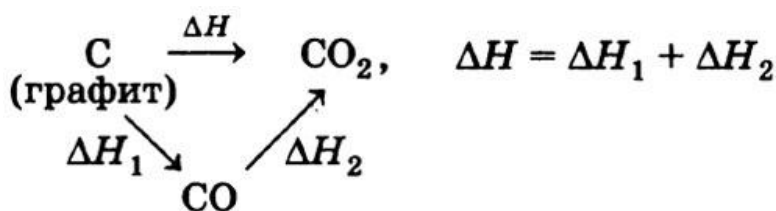
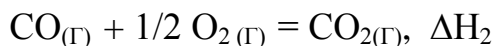
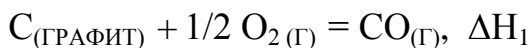


Для конденсированных систем (твердых, жидких) изменение объема ΔV пренебрежительно мало. В этом случае различием между внутренней энергией и энтальпией пренебрегают. Следовательно тепловые эффекты при $P(V) = \text{const}$ практически равны между собой: $Q_V \sim Q_P$. Поэтому при термохимических расчетах реакций в конденсированном состоянии часто опускают это ограничивающее условие.

Закон Гесса. Тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянных значениях P (T), не зависит от числа промежуточных стадий, а характеризуется начальным и конечным состоянием системы. Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой образования оксида углерода (IV) из графита и кислорода как результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания CO равны.

Значение закона Гесса: 1) позволяет рассчитать теплоту образования нестабильных соединений; 2) рассчитать тепловой эффект тех реакций, которые нельзя осуществить экспериментально.

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

ПОНЯТИЕ ОБ ЭНТРОПИИ.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Закон сохранения энергии (1закон т/д) и его следствия не указывают, в каком направлении должен самопроизвольно протекать химический процесс. Функции состояния энтальпия и внутренняя энергия не дают возможности судить о направленности процесса. В 1867г. Бертолле попытался, воспользовавшись 1 законом т/д, сформулировать правило для направленности процесса: «...химическая реакция самопроизвольно протекает в сторону уменьшения энтальпии $\Delta H < 0$ ($Q > 0$), т.е. в сторону выделения теплоты».

Ограниченность правила заключается в следующем: 1) большое число эндотермических реакций может протекать самопроизвольно; 2) русским ученым Бекетовым было показано, что ряд реакций при одних условиях протекают

с выделением тепла, а при других с – поглощением. Для суждения о направленности процесса была введена новая функция, которая удовлетворяла следующим требованиям: 1) она д.б. функцией состояния, т.е. не зависеть от пути достижения данного состояния; 2) для самопроизвольных процессов изменение этой функции должно иметь один и тот же знак.

Физический смысл новой функции можно рассмотреть на примере плавления индивидуального кристаллического вещества. Известно, что плавление происходит при $T = \text{const}$ и сопровождается поглощением скрытой теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл.}}$) – энтальпии плавления. Казалось бы поглощение тепла должно было сопровождаться увеличением внутренней энергии системы, что, в свою очередь, выразилось бы в увеличении температуры. Однако последнее не наблюдалось. Следовательно, в процессе плавления действует другой фактор, способствующий постоянству температуры. Аналитически это можно представить: $\Delta H_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.}} \cdot \Delta S_{\text{пл.}}$. Величина $\Delta S_{\text{пл.}}$ характеризует процесс плавления. Поскольку $\Delta H_{\text{пл.}}$ – функция состояния, а $\Delta S = \Delta H / T$, следовательно, $\Delta S_{\text{пл.}}$ – функция состояния. При плавлении происходит разрушение упорядоченности кристаллической структуры (решетки), т.е. наблюдается увеличение беспорядка в системе. Этой мерой неупорядоченности системы и является функция S , которую называют энтропией. Она связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния в системе: $S = k \cdot \ln W$, где k – константа Больцмана; W – т/д вероятность, т.е. число возможных микросостояний, которые могут существовать в данном макросостоянии. Микросостояние оценивается параметрами отдельной частицы – P, T, V , а макросостояние – усредненными параметрами всей совокупности частиц. Количество комбинаций большого числа частиц, приводящее к одному и тому же макросостоянию, огромно – порядка постоянной Авогадро $N_A \sim 10^{23}$. В соответствие со смыслом функции энтропии можно дать следующее определение: «...в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии» - **второй закон т/д**. Если $\Delta S > 0$, процесс т/д возможен. Если $\Delta S < 0$ самопроизвольное течение исключается. Таким образом, устойчивость любой системы (в том числе и хи-

мической) определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов. Первый характеризует стремление системы к упорядочению и, поскольку этот процесс сопровождается уменьшением внутренней энергии, устойчивость системы возрастает. Второй – характеризует тенденцию к разупорядочению, поскольку такое состояние т/д наиболее вероятно. Поэтому целесообразно ввести новую функцию состояния, которая бы учитывала совместное влияние этих двух факторов. Такая функция была введена, это ΔG – свободная энергия Гиббса – мера устойчивости системы при $P = \text{const}$.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ – основное уравнение термодинамики для изобарно-изотермических процессов. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергии Гиббса образования исходных веществ. Суммирование происходит с учетом числа моль участвующих в реакции веществ.

Самопроизвольно протекают реакции, идущие с уменьшением энергии Гиббса : $\Delta G < 0$. Процессы не идут, когда $\Delta G > 0$. Система находится в равновесии при условии $\Delta G = 0$. Рассмотрим условия протекания реакций.

Самопроизвольное протекание ($\Delta G < 0$):

1) $\Delta H < 0$ (экзо-процесс), тогда $\Delta G = -\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$; при экзотермических процессах знаки ΔG и ΔH совпадают, что означает возможность протекания реакций независимо от абсолютных величин ΔH и $T \cdot \Delta S$ (произведение $T \cdot \Delta S$ всегда положительно).

2) а) подслучай $\Delta H > 0$ (эндо-процесс), но $|\Delta H| < T \cdot \Delta S$, тогда $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Рост ΔH компенсируется значительным ростом энтропийного члена, что осуществляется при высоких температурах, или при реакциях с участием газовой фазы, когда наблюдается значительное изменение ΔS . Этим и объясняется возможность протекания эндотермических реакций, что не согласуется с правилом Берглю.

б) подслучай $\Delta H > 0$, но $|\Delta H| > T \cdot \Delta S$, тогда $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ – процесс самопроизвольно не пойдет.

При условии **постоянства объема** состояние системы может быть описано функцией, аналогичной ΔG , которая называется свободной энергией Гельмгольца ΔF :

$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$. Соотношение между ΔG и ΔF такое же, как между ΔH и ΔU , т.е. они отличаются на величину работы расширения: $\Delta G - \Delta F = P \cdot \Delta V$.

Таким образом, направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- 1) Тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией).
- 2) Тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом микросостояний.

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное для энтальпии: «изменение энтропии системы химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ. При вычислениях суммирование происходит с учетом числа моль, участвующих в реакции веществ.

В отличие от энтальпии образования энтропия простого вещества (даже в кристаллическом состоянии) не равна нулю, т.к. при температуре, отличной от абсолютного нуля, макросостояние кристалла м.б. реализовано не единственным микросостоянием, а большим числом равновероятных микросостояний.

ЛЕКЦИЯ 11-12

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

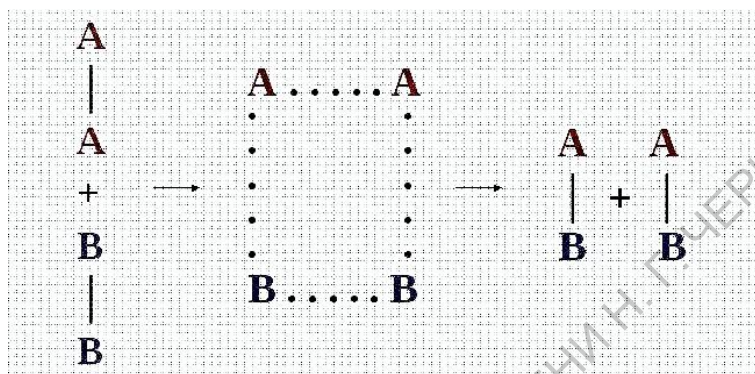
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции протекают с различными скоростями: одни идут чрезвычайно быстро (в растворах, взрывы), другие – очень медленно (процессы в земной коре, в стекле). Раздел химии, изучающий скорость химических реакций и влияние на неё различных факторов, называется химической кинетикой. Основная величина в химической кинетике – скорость реакции. Различают реакции, протекающие в гомогенной и гетерогенной системах. Фазой называют часть системы, отделенная от других её частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы изменяются скачкообразно (химический потенциал, плотность). Гомогенная система: газовая смесь (воздух); гетерогенная – вода со льдом, насыщенный раствор с осадком. Во второй половине XIX века было дано количественное определение скорости реакции как изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени и в единице реакционного пространства. Для гомогенных реакций единицей реакционного пространства является объем, а для гетерогенных – величина поверхности на которой протекает реакция:

$v = (c_2 - c_1) / (t_2 - t_1) = - \Delta c / \Delta t$ при $(c_2 < c_1)$. Единицы измерения скорости: моль/м³ мин. или моль/м² мин. Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, величины поверхности на которой протекает реакция, присутствие катализаторов и др.

1. Энергия активации. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ. Например, взаимодействие водорода с галогенами: со фтором реакция протекает со взрывом, с хлором – при освещении, а с иодом при нагревании до 300°C. Почему? Оказывается, чтобы произошла реакция необходимо либо разорвать химические связи в молекуле, либо ослабить их. Для этого нужна энергия. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение привело к образованию нового вещества, называется энергией активации E_A (кДж/моль). Молекулы, обладающие этой энергией, называ-

ют «активными». В ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая переходным состоянием или активированным комплексом, последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта. Механизм реакции $A_2 + B_2 = 2AB$ можно изобразить схемой:



Исходные вещества Актив. комплекс Продукты реакции

Активированный комплекс существует $10^{-6} - 10^{-8}$ сек. Он возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически он отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных – на величину энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции. ΔH – тепловой эффект реакции: $\Delta H = E_A^{\text{обр}} - E_A^{\text{прям}}$

Зависимость константы скорости, а следовательно, и скорости реакции от энергии активации выражается уравнением Аррениуса:

$K = A \cdot e^{-E/RT}$ где A - предэкспоненциальный множитель; e – основание натурального логарифма.

$\ln k = \ln A - E_A / RT$. Скорость химической реакции тем больше, чем меньше величина энергии активации.

1) Для ионных реакций E_A очень мала, следовательно, скорость – велика!
 $E_A < 40$ кДж/моль: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

2) Для реакций между веществами с ковалентной неполярной связью E_A велика: $E_A > 120$ кДж/моль; поэтому реакции протекают очень медленно:



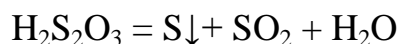
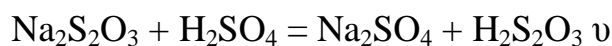
3) Для реакций между веществами с ковалентной полярной связью E_A :



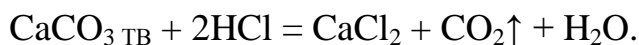
Влияние концентрации на скорость химической реакции. Механизм взаимодействия газообразных веществ можно представить на основе молекулярно-кинетической теории. Молекулы газов находятся в непрерывном хаотическом движении. Очевидно, что взаимодействие между молекулами произойдет только при их столкновении, следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы, тем быстрее будет протекать химическая реакция. Частота же столкновения молекул прежде всего зависит от числа реагирующих молекул в единице объема, т.е. от концентрации реагирующих веществ. Однако не каждое столкновение между молекулами обязательно приведет к образованию продуктов реакции, а только столкновение «активных» частиц, которые в момент столкновения обладают энергией активации. Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ описывается законом действия масс (Гульдберг, Вааге 1867г.): «...Если реакция происходит в результате попарных столкновений молекул, то скорость её при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ». Рассмотрим примеры реакций: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, выражение для скорости: $v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$, где k – константа скорости. $\text{C}_\text{T} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, выражение для скорости: $v = k \cdot [\text{O}_2]$. Физический смысл константы скорости реакции: $v = k$ при условиях: а) когда концентрации реагирующих веществ равны единице $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 1$ моль/л. б) когда произведение концентраций равно единице $[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2] = 1$. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость, но не зависит от концентрации и времени.

Для уравнения типа $m\text{A} + n\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ выражение скорости имеет вид:

$v = k[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$, коэффициенты из уравнения реакции становятся показателями степени при концентрации соответствующих веществ. Рассмотренная зависимость скорости реакции от концентрации справедлива для газов и реакций в растворах.

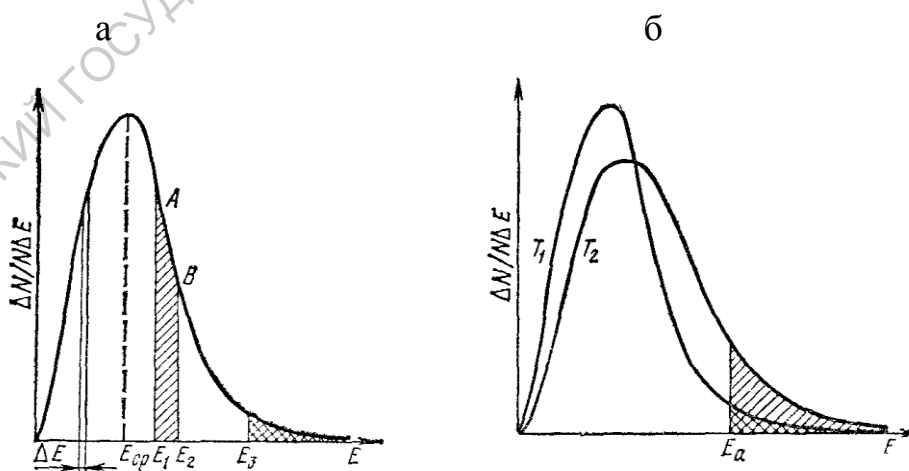


Для реакций с участием твердых веществ взаимодействие молекул происходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности. Поэтому скорость гетерогенной реакции зависит и от величины поверхности соприкосновения между реагирующими фазами. Всякое увеличение площади соприкосновения реагирующих веществ приводит к увеличению скорости реакции



3. Влияния температуры на скорость реакции. Многочисленные опыты показали, что при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа). Математическое выражение этого правила:

$v(t_2) = v(t_1) \cdot \gamma^{\Delta t / 10}$, где $v(t_2)$ и $v(t_1)$ скорости реакции при t_2 и t_1 , γ - температурный коэффициент, т.е. число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10°C . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применяется для ориентировочной оценки влияния температуры. Известно, что с ростом температуры возрастает число «активных» молекул, следовательно, и скорость реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Для того, чтобы понять ускоряющее действие температуры, рассмотрим, как распределяются молекулы вещества по величине их энергии – распределение Максвелла:



Кривая T_1 (рис.а) показывает, что молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, обладают разной энергией: заштрихованная часть – это

доля молекул, энергия которых лежит в интервале ΔE . Наибольшая часть молекул имеет энергию, равную некоторой средней величине E_{CP} . Но при этом имеются молекулы, энергия которых больше E_{CP} . На кривой T_1 расположена область, в которой энергия молекул превышает значение E_3 . При увеличении температуры $T_2 > T_1$ (рис. б) кривая на графике будет смещаться в сторону высоких энергий, и будет видно, что доля молекул газа, энергия которых больше E_A , резко возрастает с повышением температуры.

4. Кроме рассмотренных факторов, сильное влияние на число «активных» молекул оказывают **катализаторы** – вещества, которые, участвуя в химической реакции, изменяют её скорость, а сами при этом остаются к концу реакции химически неизменными. Реакции, протекающие с применением катализаторов, называются каталитическими.



Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется катализом. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Когда взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, говорят о гомогенном катализе; если агрегатные состояния различны – речь идет о гетерогенном катализе (например, окисление SO_2 в SO_3). Когда катализатор снижает скорость химической реакции его называют ингибитором. Вещества, не обладающие каталитическим действием, но добавки которых резко увеличивают каталитическую способность катализаторов, называют промоторами. Следует отметить, что для катализатора характерна избирательность действия: определенный катализатор, изменяя скорость одной реакции, совершенно не оказывает влияния на скорость другой. Около 70% продукции химической промышленности производится с применением катализатора.

Кроме этих понятий в химии выделяют:

1. Гетерогенно-гомогенный катализ, при котором реакция начинается на поверхности твердого катализатора, а затем продолжается в объеме.
2. Межфазный катализ протекает на границе 2^x несмешивающихся жидкостей. Роль катализатора – перенос реагентов между фазами.

3. Мицеллярный катализ – это ускорение реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Влияние мицеллообразования на скорость реакции связано, прежде всего, с разделением реагентов. Выход реагентов на межфазную поверхность мицелла – раствор или напротив, уход с этой поверхности оказывает каталитическое или ингибирующее влияние на скорость реакции в зависимости от типа реакции и природы мицеллы.

4. Ферментный катализ, протекающий в живых организмах.

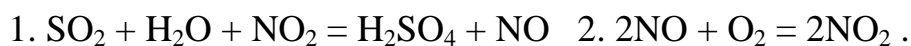
Следует отметить, что важным компонентом промышленных катализаторов являются промоторы – вещества, добавление которых в малых количествах к катализатору увеличивает его активность, селективность или устойчивость. В настоящее время в качестве промоторов широко используются редкоземельные металлы (РЗМ) с целью заменить дорогостоящую платину на соли РЗМ (ланта-на, иттрия, празеодима и др.).

Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т.е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса системы. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции, если не считать его влияния на коэффициент активности реагирующих веществ (в растворах) или на коэффициент летучести (для реакций в газовой фазе).

КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Несмотря на появление новых способов активации молекул: плазмохимия, радиационная химия, лазерная химия и ряд др. катализ остается основой химических производств. В неорганическом синтезе важнейшими каталитическими процессами являются: производство серной и азотной кислот, промышленный синтез аммиака, получение металлов.

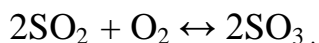
Производство серной кислоты (H_2SO_4). В старейшем газофазном (нитрозном) способе производства серной кислоты окисление оксида серы (IV) осуществлялось в присутствии оксидов азота по следующим схемам:



Оксид азота (IV), являясь окислителем, в первой стадии восстанавливается до оксида азота (II), который затем под действием кислорода воздуха превращает-

ся в оксид азота (IV). Оксид азота (II) играет роль переносчика кислорода, т.е. является по существу катализатором.

В конце XIX века был предложен контактный процесс, в котором окисление оксида серы (IV) кислородом осуществляется в присутствии катализатора платины, нанесенной на различные носители, при температуре 400°C по схеме:



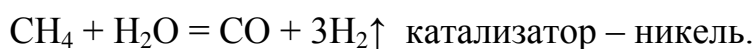
Затем в концентрированную серную кислоту (96-98%) пропускают до насыщения очищенный от примесей и осушенный оксид серы (VI) и получают олеум состава $x\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Позднее дорогостоящая платина в производстве серной кислоты была заменена на оксид ванадия (V) с добавкой оксида калия и ряд других оксидов. Серная кислота, полученная по контактному методу, используется для очистки нефтепродуктов.

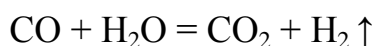
Промышленный синтез аммиака впервые был осуществлен благодаря исследованиям Габера и Боша в начале XX века на железных катализаторах при $P = 300$ атм. и температуре 450-500°C: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$.

В настоящее время в химической промышленности используют более активные железные катализаторы, промотированные оксидами ванадия, кальция, алюминия, что позволяет снижать давление и температуру процесса синтеза аммиака. Промоторы, в свою очередь, способствуют формированию и сохранению в условиях реакции данной активной структуры железного катализатора, а также оказывают определенное влияние на электронные свойства поверхности металлического железа. Одним из важнейших компонентов для синтеза аммиака является водород. В промышленности его получают в результате следующих каталитических процессов по схемам:

Конверсия метана или других углеводородов (УВ):



Конверсия образующегося СО:

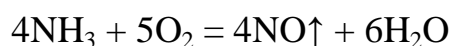


а) при высоких температурах в качестве катализаторов применяют оксиды железа, хрома;

б) при низких температурах – оксиды меди, цинка. Оксид меди и медные шпинели, которые как катализаторы, активнее, чем оксиды железа и хрома.

Наиболее крупный потребитель аммиака – производство азотной кислоты (HNO_3).

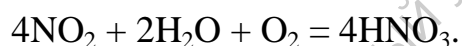
На стадии окисления аммиака до оксида азота (II) процесс осуществляется при $900\text{--}950^\circ\text{C}$; катализатором является платина или платино-родиевые сетки:



Затем второй этап: окисление кислородом воздуха оксида азота (II) до оксида азота (IV):



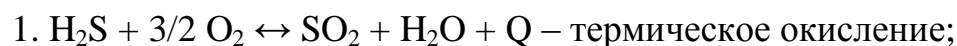
И, наконец, на последнем этапе происходит поглощение оксида азота (IV) водой в присутствии избытка кислорода в качестве окислителя с образованием азотной кислоты:



Серная и азотная кислоты – важнейшие продукты химической промышленности. Основным потребителем этих кислот является производство минеральных удобрений. Они также используются для получения многих других кислот, в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, органических красителей, изготовлении лаков и красок и т.д.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В процессе нефтепереработки осуществляется ряд каталитических процессов: Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу – процесс Клауса (1883г.). Выход серы составляет 99.5%. Данный процесс протекает в две стадии по схемам:



2. $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ – каталитическая стадия – катализатор боксит с примесью оксидов железа и РЗЭ (церий, неодим и др.)

Крекинг углеводородов – в качестве катализатора первоначально использовали алюмосиликаты, а впоследствии – цеолиты общей формулой:

$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – щелочной или щелочно-земельный металл; n – степень окисления. В случае применения натриевой формы показано, что ион натрия снижает:

- а) выход углеводородов;
- б) влияет на качество продукта – снижает октановое число бензина.

Поэтому было предложено заместить катионы натрия ионами РЗЭ, добавки которых не должны, в свою очередь, превышать 50-60%; в противном случае ухудшаются эксплуатационные свойства катализаторов.

Гидрообессеривание – процесс удаления сероводорода. При этом используют металлические никель- кобальт- молибден- вольфрамовые катализаторы, которые затем превращаются в сульфиды. Последние подвергаются регенерации.

Риформинг – переработка бензиновых и лигроиновых фракций нефти для получения автомобильных бензинов, ароматических УВ. Различают риформинг термический и под давлением водорода в присутствии катализаторов, а именно, оксида алюминия, биметаллических систем рутений-рений на оксиде алюминия; реже используют оксиды молибдена (хрома) на оксиде алюминия.

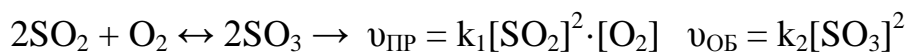
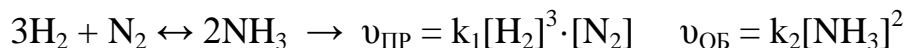
Для синтеза спиртов, гликолей, альдегидов, карбоновых кислот применяют в качестве катализаторов комплексные соединения металлов VIII группы периодической системы Д.И.Менделеева с добавлением сокатализаторов (галогеноводородов, алкилгалогенидов, фосфинов).

ОБРАТИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

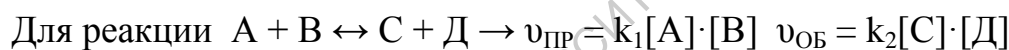
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. Необратимые реакции протекают только в одном направлении, при котором молекулы исходных веществ полностью превращаются в молекулы продуктов реакции. Большинство реакций является обратимыми, т.е. они не идут до конца. Такие реакции протекают в двух взаимно противоположных направлениях и их отме-

чают знаком обратимости. Реакцию, протекающую слева направо, называют прямой, а справа налево – обратной. Примеры:



Наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. **Состояние, в котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.** Состав смеси, находящийся в состоянии химического равновесия, называется равновесным. Химическое равновесие устанавливается в результате одновременного протекания прямой и обратной реакции в противоположных направлениях. Такое равновесие называют динамическим. Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия.



В момент равновесия скорости реакций равны: $k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D]$.

Отношение констант прямой и обратной реакций есть величина постоянная, обозначают её **K** – константа химического равновесия:

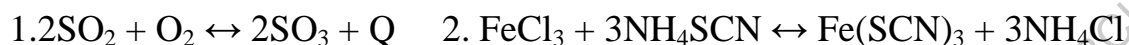
$$k_1 / k_2 = K = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$$

Для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ $K = [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$. Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации. Если $K \gg 1$, выход продуктов реакции велик; если $K \ll 1$, выход продуктов реакции мал.

Когда система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нём до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. При изменении температуры, давления система выйдет из состояния равновесия и скорости двух противоположных реакций уже не будут одинаковыми. Вследствие этого изменится соотношение между концентрациями исходных и конечных продуктов. Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Сдвиг или смещение химического равновесия подчиняется правилу (принципу) Ле Шателье:

«...Если на систему, находящуюся в состоянии химическом равновесии, оказать внешнее воздействие (t , P), то в системе произойдет сдвиг химического равновесия, направленный в сторону той реакции, которая противодействует произведенному изменению».

Рассмотрим влияние каждого фактора. **Концентрация.**



Введение SO_2 и O_2 в первой реакции и растворов FeCl_3 и NH_4SCN во второй вызывает смещение равновесия вправо, а введение SO_3 и, соответственно, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, NH_4Cl – влево. Таким образом, при увеличении концентрации исходных веществ протекает прямая реакция, а при увеличении концентрации продуктов реакции – обратная.

Влияние изменения температуры. Направление смещения равновесия при изменении температуры определяется знаком теплового эффекта реакции. При повышении температуры происходит смещение равновесия в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением тепла. При понижении температуры – в направлении экзотермической реакции, идущей с выделением тепла:
 $\text{N}_2\text{O}_4 + Q \leftrightarrow 2\text{NO}_2$.

Если тепловой эффект близок к нулю, то изменение температуры практически не влияет на смещение равновесия.

Влияние давления. Увеличение давления в системе смещает равновесие в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению общего числа молекул в газовой смеси, следовательно, к уменьшению давления в системе. И наоборот, уменьшение давления смещает равновесие в сторону реакции, сопровождающейся увеличением общего числа молекул, что влечет за собой увеличение давления в системе. В тех случаях, когда в изучаемой системе число молекул газа вследствие реакции остается неизменным, равновесие при изменении давления не смещается: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$.

ЛЕКЦИЯ 13-15

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Дисперсные системы. Дисперсная система является гетерогенной системой, которая состоит из дисперсной среды и находящихся в этой среде раздробленных частиц вещества разной формы – дисперсной фазы. В зависимости от агрегатного состояния вещества и среды возможны 9 типов дисперсных систем:

Г – Г	Ж – Г	Т – Г
Г – Ж	Ж – Ж	Т – Ж
Г – Т	Ж – Т	Т – Т

Чем больше размер частиц растворенного вещества, тем менее устойчива система. Когда вещество находится в окружающей среде в виде молекул или ионов, растворы называются истинными (размер частиц < 1 нм). Малой устойчивостью обладают системы, в которых растворенное вещество находится в виде крупных частиц (> 100 нм). К ним относят взвеси, например, раствор мела в воде. Промежуточное положение между взвесями и истинными растворами занимают коллоидные растворы (размер частиц 1-100 нм), например, раствор клея, желатина.

Наиболее широкое распространение среди дисперсных систем имеют истинные растворы. **Растворы** – это однородные гомогенные системы, образованные двумя или более компонентами и продуктами их взаимодействия, относительные количества которых изменяются в широких пределах, находящимися в состоянии химического равновесия при данных условиях. По агрегатному состоянию растворы делятся на: газовые (воздух), твердые (сплавы) и жидкие (гидросфера). Наиболее распространены и применимы жидкие: водные и неводные растворы. Растворы образуются при взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Растворителем считается то вещество, которое в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор, и количество которого преобладает. Например, воздух – это раствор кислорода, углекислого газа в азоте. **Растворы** по некоторым свойствам зани-

мают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. С химическими соединениями их объединяет: 1) однородность; 2) выделение или поглощение теплоты при образовании; 3) изменение объема при образовании. С механическими смесями: 1) не имеют постоянного состава; 2) могут быть разделены на составные части.

Долгое время на природу растворов существовало две точки зрения – физическая и химическая. Сторонники физической точки зрения Вант-Гофф, Рауль, Аррениус, Оствальд считали растворы физическими образованиями, в которых отсутствуют какие-либо взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых: Менделеева, Каблукова, Коновалова. По их мнению, в процессе растворения почти всегда выделяется или поглощается энергия и происходит изменение объема. Именно эти явления и указывают на взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Обратимся к примерам, в которых эти явления наблюдаются.

Контракция – самоуплотнение гидратных оболочек и выделение энергии. К спирту, подкрашенному раствором фуксина, приливают равный объем воды и перемешивают. Наблюдение: уменьшение объема полученного раствора.

Выделение или поглощение теплоты при образовании раствора (с помощью воздушных термометров). Исследование растворов различными методами позволило установить наличие в них сольватов (гидратов), представляющих собой более или менее непрочные соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Образование сольватов иногда настолько изменяют свойства растворенного вещества, что могут быть обнаружены визуально. Например, сульфат меди (CuSO_4) безводный – вещество белого цвета, а его водный раствор имеет синюю окраску ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Сольваты (гидраты) тем прочнее, чем полярнее молекулы растворителя и растворенного вещества. Гидратная вода иногда настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении её из раствора входит в состав

кристаллов. Такие кристаллические образования, содержащие в своём составе молекулы воды, называются кристаллогидратами (в случае иного растворителя кристаллосольватами). Вода, входящая в состав структуры кристалла, называется кристаллизационной.

Однако химическая теория Менделеева не позволяла количественно предсказать изменение свойств растворов и не объясняла строение молекул кристаллосольватов. Представление о **гидратации** выдвинуто и развито русскими учеными Каблуковым и Кистяковским. На основе этих представлений произошло объединение химической и физической точек зрения на образование растворов. Таким образом, растворение – это сложный физико-химический процесс: в зависимости от природы растворителя, растворенного вещества и внешних факторов в каждом конкретном случае преобладает либо физическая, либо химическая сторона данного явления.

Тепловые эффекты при растворении

С позиции гидратной теории образование гидратов объясняется следующим образом: молекулы растворителя взаимодействуют с поверхностью кристалла, в результате чего необходимо преодолеть силы взаимного притяжения молекул растворителя, т.е. разорвать связи между ними и разорвать связи внутри кристалла. На эти процессы нужно затратить энергию Q_1 . Образование гидратов сопровождается выделением энергии Q_2 – тепловой эффект гидратации. Тепловой эффект процесса растворения выражается алгебраической суммой двух процессов: $Q = Q_1 + Q_2$. Знак теплового эффекта зависит от того, какое из слагаемых преобладает: если $Q_1 > Q_2$ – процесс растворения сопровождается поглощением энергии (эндотермический процесс). Если $Q_2 > Q_1$ – процесс растворения сопровождается выделением энергии, т.е. экзотермический процесс.

Растворенное вещество + растворитель \leftrightarrow раствор $\pm Q$. Прямой процесс – это растворение, обратный – кристаллизация. К ним применим принцип Ле-Шателье. Раствор, находящийся в состоянии динамического равновесия с твердой фазой при данных условиях, называется насыщенным. Такая система может существовать при неизменных условиях сколь угодно долго. Растворы,

содержащие количество растворенного вещества меньше, чем его содержание в насыщенном, называются ненасыщенными. И, наоборот, раствор, в котором количество растворенного вещества больше, чем его содержится в насыщенном растворе, называется пересыщенным. Последние получают путём охлаждения растворов, насыщенных при более высокой температуре. Это неустойчивые системы: при внесении в них единичных кристаллов растворенного вещества наблюдается бурная кристаллизация (пример, раствор ацетата натрия). Кроме рассмотренных терминов на практике используют следующие названия растворов: разбавленный – раствор, содержащий мало растворенного вещества; крепкий – раствор, содержащий много растворенного вещества; концентрированный – раствор, содержащий очень много растворенного вещества. Количество или масса вещества, содержащееся в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя называется **концентрацией**.

Способы выражения концентрации

Массовый % или массовая доля (ω) – отношение массы растворенного вещества к массе раствора (при решении задач масса раствора принимается, равной 100г): $\omega = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}}$.

Молярность (C_M) – число моль растворенного вещества в 1л раствора:

$C_M = n/v$. Примеры расчета 1М; 0.1М; 0.01М; 0.001М растворов.

Моляльность (C_m) – число моль растворенного вещества в 1кг растворителя.

Молярная доля (N) – отношение числа моль данного вещества к сумме всех молей компонентов раствора. $N_{\text{вещ-ва}} = n_1 / (n_1 + n_2)$; $N_{\text{раств-ля}} = n_2 / (n_1 + n_2)$.

Концентрация насыщенного раствора определяет растворимость вещества при данных условиях. До настоящего времени не существует теории, включающей общие законы растворимости. Работает старинное правило «подобное растворяется в подобном». Полярный растворитель (H_2O) будет хорошо растворять вещества с ковалентной полярной и ионной связями. При растворении может наступить равновесие, на которое будет оказывать влияние температура, давление и концентрация.

Растворимость газов, жидкостей и твердых веществ в жидкости

1. Растворимость газов в жидкости очень различна. Например, в 1V воды растворяется 0.02V водорода или 500 V хлороводорода, или 700V аммиака. При увеличении температуры растворимость газов почти всегда уменьшается. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: «растворимость газов прямо пропорциональна его парциальному давлению». Пример, газированная вода. Её готовят при повышенном давлении. При откупоривании бутылки углекислый газ выделяется вследствие уменьшения его растворимости.

2. Растворимость жидкости в жидкости. При этом наблюдается три случая:

- 1) неограниченная растворимость (этиловый спирт – вода)
- 2) ограниченная растворимость (эфир – вода, бензол – вода)
- 3) практически полная нерастворимость (керосин – вода, бензин – вода)

Растворимость жидкости в жидкости зависит от температуры, изменение давления почти не влияет.

3. Растворимость твердых веществ в жидкости меняется в широких пределах. Известно, что с повышением температуры в большинстве случаев растворимость увеличивается. Изменение растворимости с изменением температуры определяется знаком и величиной теплового эффекта. Например,

$\Delta H_{\text{РАСТВ.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) > 0$ – процесс растворения эндотермический ($Q < 0$). В этом случае растворимость соли будет возрастать с повышением температуры. $\Delta H_{\text{РАСТВ.}}(\text{NaCl}) = 0$, следовательно, растворимость поваренной соли не будет изменяться с температурой. И, наконец, $\Delta H_{\text{РАСТВ.}}(\text{NaOH}) < 0$ – процесс растворения экзотермический ($Q > 0$), растворимость щелочи будет уменьшаться с повышением температуры.

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального раствора, т.е. раствор, в котором отсутствуют взаимодействия между компонентами. При образовании таких растворов тепловой эффект отсутствует, т.е. $Q = 0$ и $\Delta V = 0$. В таких растворах частицы растворенного вещества

находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние можно исключить, а растворитель практически не меняет своих свойств. Следовательно, свойства растворов при данных условиях не будут зависеть от природы веществ, а будут определяться только концентрацией растворенного вещества. Из реальных растворов лишь разбавленные растворы неэлектролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным. Неэлектролиты – вещества, которые при растворении или расплавлении, не проводят электрический ток. Неэлектролиты в растворе (расплаве) находятся в виде молекул.

1. Одним из явлений, непосредственно связанным с изменением концентрации свободных молекул растворителя является **осмос**. Это явление имеет место тогда, когда соприкасаются два раствора различной концентрации, отделенные друг от друга полупроницаемой перегородкой, пропускающей лишь молекулы растворителя. Пример. Пусть в верхней части сосуда концентрация растворенного вещества C_1 , а в нижней – C_2 . При условии $C_1 > C_2$ число молекул растворителя в верхней части сосуда будет меньше, чем в нижней. И тогда в единицу времени число молекул растворителя будет переходить из нижней части сосуда в верхнюю больше, чем наоборот. Это приведет к увеличению объема в верхней части сосуда.

Односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую перегородку под действием разности концентрации называется осмосом. Осмос прекращается тогда, когда скорости перехода молекул растворителя в обоих направлениях будут одинаковы. В качестве перегородок могут быть пленки животного и растительного происхождения, оболочки растительных клеток, стенки кровеносных сосудов и т.д. Таким образом, осмос имеет большое значение в жизни растений, животных и человека. Количественно осмос характеризуется с помощью понятия осмотического давления, которое представляет собой меру стремления растворителя к переходу через полупроницаемую перегородку в раствор. Оно численно равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h (аш), препятствующему осмосу.

При измерении осмотического давления различных растворов было установлено, что его величина зависит от концентрации и температуры раствора, но не зависит от природы растворителя и растворенного вещества. В 1886 году Вант-Гофф показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры выражается уравнением:

$P = C_M \cdot R \cdot T$, где C_M – молярная концентрация, моль/л. Зная, что $C_M = n/V$ и $n = m/M$ можно определить молярную массу вещества из выражения:

$C_M = m/M \cdot V \rightarrow$ переход к уравнению Клапейрона-Менделеева: $P = n \cdot RT / V$.

2. Кроме осмотического давления раствор характеризуется давлением пара растворителя. В результате испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить. Процесс испарения обратим; обратный процесс называется конденсацией. При определенных условиях в растворе устанавливается равновесие жидкость – пар, характеризующееся давлением насыщенного пара. Если в жидкость внести нелетучее вещество, то часть поверхности растворителя будет занята этим веществом и испаряться растворителя будет меньше, т.е. давление пара снизится. Давление пара над раствором P_1 всегда меньше, чем над чистым растворителем P .

$P - P_1 = \Delta P$ — абсолютное понижение давления пара;

$(P - P_1)/P = \Delta P/P$ – относительное понижение давления пара.

Французский физик Рауль, изучая растворы, установил: «Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества»:

$\Delta P/P = n_1/(n_1 + n_2) = N_1$, где n_1 – число моль растворенного вещества, n_2 – число моль растворителя. Таким образом, рассмотренное второе свойство растворов неэлектролитов зависит только от концентрации растворенного вещества.

3. Следствия закона Рауля: повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Жидкость закипит тогда, когда давление пара над жидкостью будет равно внешнему атмосферному давлению. Раствор

закипит при более высокой температуре: $t^{\circ} = t + \Delta t$. Δt тем больше, чем больше концентрация раствора.

$\Delta t_{\text{кип.}} = \mathcal{E} \cdot C_m$, где C_m – моляльность раствора; \mathcal{E} – эбуллиоскопическая постоянная. Если $C_m = 1 \rightarrow \Delta t = \mathcal{E}$ – характеристика растворителя; для воды $\mathcal{E} = 0.52^{\circ}$.

Замерзание жидкости начнется, когда давление пара над жидкостью будет равно давлению пара над твердой фазой. Вода замерзает, когда эти давления равны 0.61 кПа, а температура 0°C . Растворы будут замерзать при более низкой температуре.

$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$, где K – криоскопическая постоянная (для воды $K = 1.86^{\circ}$).

Из уравнений Рауля можно рассчитать молярную массу вещества. Существуют вещества, растворы которых значительно понижают температуру. Например, раствор поваренной соли, который способен понизить температуру до -21°C . Такие растворы используются как охлаждающие смеси.

Рассмотренные выше закономерности справедливы для очень разбавленных растворов нелетучих веществ, которые не являются электролитами, т.е. водные растворы органических веществ.

Растворы электролитов

При исследовании водных растворов кислот, оснований и солей оказалось, что все они не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Экспериментально измеренные величины осмотического давления и понижение давления пара над раствором оказались намного больше теоретически рассчитанных. Кроме того, эти растворы обладают значительной электропроводностью. Пример, 1М раствор поваренной соли снижает температуру замерзания не на 1.86, а на 3.18° , 1М раствор хлорида марганца на 5.2° . Для объяснения полученных отклонений Вант-Гофф предложил ввести в соответствующие уравнения поправочный множитель i или изотонический коэффициент $i > 1$.

$P = i C_M RT$; $\Delta t_{\text{кип.}} = i \mathcal{E} \cdot C_m$ и т.д. Подстановка изотонического коэффициента в уравнения позволила использовать их для любых растворов.

Шведский химик Сванте Аррениус обратил внимание на то, что растворы солей, кислот и оснований, для которых $i > 1$, проводят электрический ток, т.е. являются электролитами. Последние распадаются (диссоциируют) в воде на положительно и отрицательно заряженные частицы (ионы). Химическая связь в электролитах – ионная или ковалентная полярная. В таких растворах происходит увеличение числа частиц, т.к. одна молекула, как минимум, распадается на две частицы. Таким образом, увеличение числа частиц в растворе вследствие электролитической диссоциации и обуславливает отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа. Изотонический коэффициент показывает во сколько раз увеличивается число частиц в растворе. Например, в растворе сульфата трёхвалентного железа образуется при диссоциации пять частиц.

Электролитической диссоциацией называется распад молекул электролитов на ионы в среде полярного растворителя (воды). Основная причина диссоциации – гидратация ионов растворенного вещества с молекулами воды.

Механизм диссоциации. Молекула воды – диполь; связь в ней ковалентная полярная. Притянувшиеся к ионам растворяемой соли молекулы воды во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу. Связи в кристаллической решетке соли разрываются. Происходит разъединение гидратированных ионов.

Положения теории электролитической диссоциации:

1. Распад электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя.
2. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду.
3. Процесс электролитической диссоциации обратим; обратный процесс называется моляризацией.

Электролиты делятся на сильные, средней силы и слабые.

Растворы слабых электролитов

В таких растворах присутствуют как ионы, так и молекулы. Для количественной характеристики их соотношения в химии введено понятие **степень диссоциации: α (альфа)** – доля молекул, распавшихся на ионы.

$\alpha = n/N$, где n – число молекул, распавшихся на ионы; N – общее число растворенных молекул.

1. Если $n = N$ $\alpha = 1$, т.е. все молекулы распались на ионы – раствор сильного электролита (соль, щелочь).

2. Если $n = 0 \rightarrow \alpha = 0 \rightarrow$ вещество не распалось на ионы – раствор неэлектролита. Таким образом, $0 \leq \alpha \leq 1$ или в %: от 0% до 100%.

Пример. Для раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) $\alpha = 4\%$.

При диссоциации кислоты: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow$ из 100 молекул продиссоциирует только четыре (4H^+ и $4 \text{CH}_3\text{COO}^-$), а 96 останется в виде молекул. Общее число частиц в растворе будет: $96 + 4 + 4 = 104$.

Сильные электролиты $\alpha > 30\%$. Сюда относят растворы почти всех солей, сильных кислот, щелочей.

Электролиты средней силы $3 \leq \alpha \leq 30\%$: HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , водный раствор аммиака.

Слабые электролиты $\alpha < 3\%$. Это нерастворимые в воде основания: гидроксиды меди, железа, алюминия, хрома, цинка, сероводородная вода, раствор углекислого газа в воде, кремневая кислота.

Величина α зависит: от 1) природы растворителя, растворенного вещества; 2) концентрации.

1) Поскольку диссоциация процесс обратимый, то в растворе может наступить равновесие, характеризующееся $K_{\text{РАВН}}$:



$K_{\text{ДИС}} = K_{\text{РАВН}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$ – величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации. Это выражение справедливо для разбавленных растворов слабых электролитов. Чем больше величина $K_{\text{ДИС}}$, тем электролит сильнее. $K_{\text{ДИС}}$ не имеет смысла для сильных электролитов.

Закон разбавления Оствальда: $\alpha = \sqrt{K_{\text{ДИС}}/C}$

2) для растворов слабых электролитов чем меньше концентрация, тем больше α , т.е. с разбавлением раствора α возрастает.

Растворы сильных электролитов не подчиняются законам, справедливым для разбавленных растворов слабых электролитов, т.к. сказывается взаимодействие между ионами, находящимися в растворе, число которых значительно. Для таких растворов используют понятие не концентрации, а активности растворов – кажущуюся концентрацию (a) и коэффициент активности (γ), который характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов от идеальных растворов: $a = \gamma \cdot c$.

Диссоциация воды

Если в цепь для определения проводимости дистиллированной воды включить чувствительный гальванометр, то он покажет наличие электрического тока. Это значит, что молекулы воды в небольшой степени диссоциируют на ионы: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. **Вывод: вода является слабым электролитом и проявляет амфотерные свойства.** Применяя закон действия масс к процессу диссоциации, получим следующее выражение:

$K_{\text{дис.}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \cdot 10^{-16}$ – это очень малая величина, т.е. число распавшихся молекул мало! При 20°C концентрацию воды можно считать постоянной величиной: в 1л воды – 1000г; концентрация недиссоциированных молекул воды практически равна общей концентрации воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{г}/18\text{г/моль} = 55.5 \text{ моль/л.}$$

$K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \rightarrow 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.5 = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow$
заменяв $K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ новой постоянной $K(\text{H}_2\text{O})$, получим:

$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – есть **величина постоянная** и её называют **ионным произведением воды**. Эта величина не зависит от концентрации H^+ и OH^- , т.к. увеличивая $[\text{H}^+]$, уменьшается $[\text{OH}^-]$.

1. Для нейтральной среды: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7}$ или $[\text{OH}^-]^2 = 10^{-14} \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

2. Для кислой среды: $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, т.е. $10^{-6}, 10^{-5} \dots 10^{-1}$.

3. Для щелочной среды: $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$, а $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, т.е. $10^{-8}, 10^{-9} - 10^{-14}$.

$$\underline{10^{-1} \ 10^{-2} \ 10^{-3} \dots 10^{-6} \qquad 10^{-7} \qquad 10^{-8} \ 10^{-9} \dots 10^{-13} \ 10^{-14}}$$

Кислая среда ← Нейтральная → Щелочная среда

Обычно кислотность или щелочность среды характеризуют концентрацией ионов водорода $[H^+]$. Использование таких чисел неудобно, поэтому в химии введена особая единица измерения, называемая **водородным показателем**, и обозначается **pH**.

$pH = -\lg [H^+]$. Пример, если $[H^+] = 10^{-7}$, $pH = -\lg [10^{-7}] = 7$.

pH среды определяется с помощью кислотно-основных индикаторов (лакмус, фенолфталеин – слабые органические кислоты), окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода $[H^+]$.

Гидролиз солей

Испытаем растворы солей $Al_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3 , $NaCl$ индикаторами. В раствор $Al_2(SO_4)_3$ добавим лакмус – наблюдаем покраснение раствора; в раствор Na_2CO_3 добавим фенолфталеин – наблюдаем малиновое окрашивание. В растворе $NaCl$ окраска индикаторов не изменяется. Изменение pH растворов некоторых солей объясняется тем, что соли, реагируя с водой, изменяют её равновесие: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. Явление получило название гидролиз: гидро – вода, лиз – разложение. Гидролизу подвержены различные классы неорганических соединений: соли, кислоты, основания. Рассмотрим гидролиз солей. Соли – сильные электролиты, в растворе полностью диссоциируют на ионы, которые взаимодействуют с ионами воды.

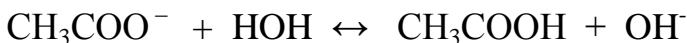
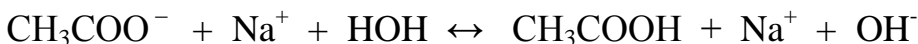
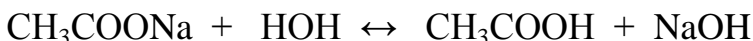
Гидролизом соли называется обменная реакция соли с водой, сопровождающаяся образованием малодиссоциирующего соединения и, как правило, изменением pH раствора.

1. Взаимодействие соли с водой зависит **от природы соли** (т.е. от силы кислот и оснований, образующих соль). Соли, образованные сильными кислотой и основанием, гидролизу не подвергаются:

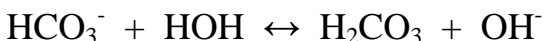
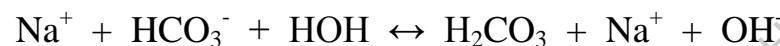
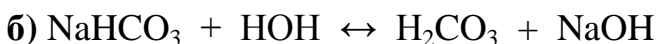
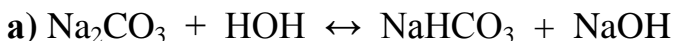


$Na^+ + Cl^- + H_2O \leftrightarrow Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$ – данное равновесие смещено в сторону исходных веществ, поскольку в левой части уравнения находится малодиссоциирующее вещество вода.

1) Если соль образована сильным основанием (NaOH) и слабой одноосновной кислотой (CH₃COOH):

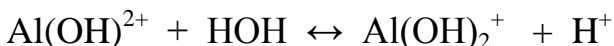
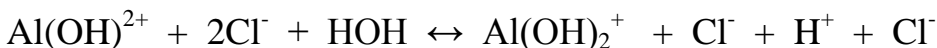
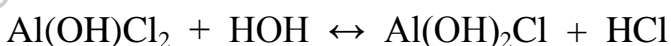
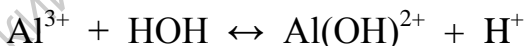
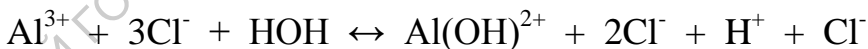
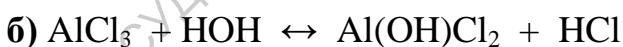
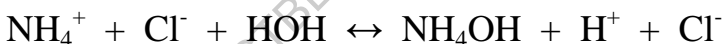
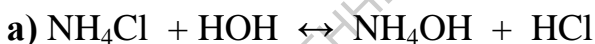


Соль образована сильным основанием и слабой многоосновной кислотой:



Вывод: гидролиз соли первого типа приводит к образованию самой кислоты, если она одноосновная, или её кислой соли, если кислота многоосновная. Гидролизу подвергается анион соли. Среда гидролиза щелочная (pH > 7).

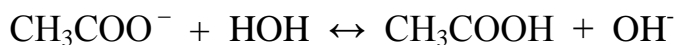
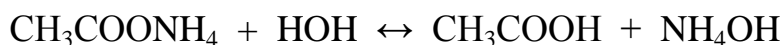
2) Соль, образованная слабым основанием (NH₄OH) и сильной кислотой (HCl):



По третьей ступени гидролиз не пойдет, т.к. образующаяся основная соль растворяется в кислой среде.

Вывод: гидролиз соли второго типа приводит к образованию слабого основания, если оно однокислотное, или основной соли, если основание многокислотное. Гидролизу подвергается катион соли, среда гидролиза кислая ($\text{pH} < 7$).

3) Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой:



Вывод: гидролиз соли третьего типа приводит к образованию слабого основания и слабой кислоты. Гидролизу подвергается и катион, и анион соли. В этом случае гидролиз катиона и аниона усиливают друг друга. Гидролиз протекает до конца. Среда гидролиза близка к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$): она либо слабощелочная, либо слабокислая в зависимости от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль.

Необратимый гидролиз. Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимые или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли часто протекает необратимо:

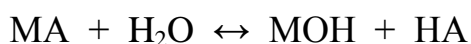


Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, есть степень гидролиза (h).

$$h = \sqrt{K_{\Gamma}/C_{\text{M}}}.$$

Степень гидролиза зависит от: природы соли, концентрации раствора, температуры.

Природа соли. В общем виде **НА** – кислота, **МОН** – основание, **МА** – соль.



Этому равновесию отвечает константа:

$$K = [\text{MON}] \cdot [\text{HA}] / [\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Концентрация воды в разбавленных растворах есть величина практически постоянная. Обозначим произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma}$ и тогда:

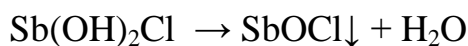
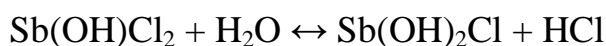
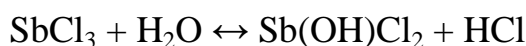
$K_{\Gamma} = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}$, где K_{Γ} – константа гидролиза. Она зависит от констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль:

1. $K_{\Gamma} = K(\text{H}_2\text{O})/K_{\text{кисл.}}$ - для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой

2. $K_{\Gamma} = K(\text{H}_2\text{O})/K_{\text{осн.}}$ - для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой

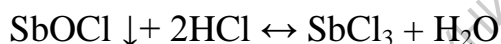
3. $K_{\Gamma} = K(\text{H}_2\text{O})/K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}$ - для солей, образованных слабыми основанием и кислотой.

Концентрация раствора

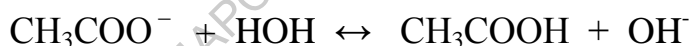
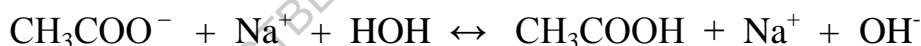


При разбавлении раствора гидролиз возрастает.

При добавлении раствора соляной кислоты (увеличение концентрации продукта реакции) наблюдают растворение осадка:



Влияние температуры

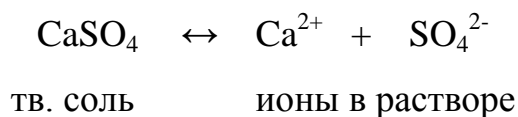


При добавлении в раствор соли нескольких капель фенолфталеина изменение окраски раствора не наблюдается. Гидролиз – эндотермический процесс. При увеличении температуры по принципу Ле-Шателье химическое равновесие в растворе будет смещаться в сторону продуктов реакции. Это приведет к увеличению концентрации гидроксид-ионов в растворе и появлению слабомалиновой окраски.

Произведение растворимости

При растворении твердого вещества в воде растворение прекращается, когда образуется насыщенный раствор. При растворении электролита, напри-

мер соли, в раствор переходят ионы. В насыщенном растворе сульфата кальция установится равновесие:



Константа равновесия этого процесса выразится:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4],$$

где знаменатель концентрация твердой соли – величина постоянная, которую можно ввести в константу.

Обозначим произведение $K \cdot [\text{CaSO}_4] = K'$ и получим:

$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K'$ – в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная для данной температуры. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться.

Её называют произведением растворимости (ПР) электролита:

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

ПР нетрудно рассчитать, зная растворимость электролита. Например, растворимость сульфата кальция при 20°C равна $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это означает, что в насыщенном растворе концентрация каждого иона равна $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно:

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1.5 \cdot 10^{-2})^2 = 2.25 \cdot 10^{-4}$$

Этот расчет сделан на основе классической теории электролитической диссоциации и не вполне правомерен, т.к. не учтено влияние на растворимость электростатических сил, действующих между ионами. При учете этого влияния вместо концентраций ионов необходимо перемножить их активности ($a = \gamma \cdot c$) в насыщенном растворе и ПР уменьшится. Её величина составит $1.3 \cdot 10^{-4}$. Следует помнить, что влияние электростатических сил не принимают во внимание в случае очень малорастворимых электролитов при условии, когда концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что значения коэффициентов активности близки к единице только в очень разбавленных растворах. Для таких растворов $a = c$, $\rightarrow \gamma = 1$. γ называют кажущейся степенью диссоциации.

Если в насыщенном растворе электролита содержится два или несколько одноименных ионов, например:



$$\text{ПР}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

$$\text{Пусть } [\text{Pb}^{2+}] = x, \text{ тогда } [\text{I}^-] = 2x \rightarrow \text{ПР}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 4x^3 .$$

Знание ПР позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков в химических реакциях. На примере раствора сульфата бария рассмотрим условие выпадения осадка:

1. Если $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$, осадок выпадать не будет (ненасыщенный раствор).

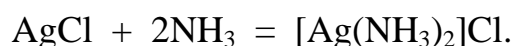
2. Если $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ - осадок! Имеем пересыщенный раствор.

Факторы, влияющие на смещение равновесия в растворе малорастворимого электролита.

1) Введение одноименного иона в систему **осадок – раствор** приводит к более полному образованию осадка.

2) Присутствие посторонних электролитов в растворе вызывает так называемый солевой эффект. Последний выражается в увеличении растворимости труднорастворимого осадка. Причиной этого является усиление электростатического взаимодействия ионов, что приводит к уменьшению эффективной концентрации ионов растворяемого вещества и в конечном итоге, новые порции ионов из осадка переходят в раствор.

3) Присутствие в растворе веществ, способных образовывать растворимые комплексные соединения с осадком. При введении в раствор такого вещества растворимость увеличивается:



ЛЕКЦИЯ 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

При изучении окислительно-восстановительных процессов и при составлении ОВР следует различать понятия «валентность» и «степень окисления» атома данного элемента. Значение понятия «валентность» определяется тем, что оно легло в основу теории строения химических соединений. В свете современной теории строения атомов валентность элемента связывается с его способностью образовывать химические связи и количественно определяется числом химических связей, образованных атомом. Именно поэтому валентность не имеет знака и выражается целочисленным значением.

Степень окисления может быть выражена положительной, отрицательной, дробной величиной или равной нулю. Её величина не всегда совпадает с валентностью. Так, для соединений с типично ионными связями, валентность и степень окисления атома любого элемента совпадают. Например, в соединении фторида натрия: атом натрия проявляет валентность, равную 1 и степень окисления +1; атом фтора – валентность, равную 1 и степень окисления -1. Для соединений с полярной ковалентной связью понятие степени окисления используют, условно считая, что такие соединения состоят из ионов, т.е. предполагают полное перемещение пар электронов к более электроотрицательному атому в молекуле. Совсем формальным понятием степень окисления становится при рассмотрении соединений с неполярной ковалентной связью: кислород, водород, азот и др., в молекулах которых электроны равномерно распределены между двумя атомами. Степень окисления в указанных молекулах равна нулю. Различие между валентностью и степенью окисления в ковалентных соединениях наглядно видно из примера: в соединениях CH_4 , CH_3OH , HCON , HCOOH , CO_2 валентность углерода равна четырем, а степень окисления во всех соединениях разная, соответственно -4, -2, 0, +2, +4.

Для определения знака степени окисления используют физические характеристики атома такие, как энергия ионизации и сродство к электрону. Обе характеристики являются периодическими функциями порядковых номеров эле-

ментов. При соединении двух атомов электроны будут перемещаться от атома с малым сродством к электрону и малой энергией ионизации к атому с большими значениями этих величин. Поэтому для характеристики способности атомов к потере и приобретению электронов используют величину электроотрицательности. Другими словами перемещение электронов происходит в сторону того из атомов, у которого величина ЭО больше. Атомы с большей величиной ЭО исполняют роль окислителей, а атомы с меньшей величиной ЭО – роль восстановителей. Наиболее типичным восстановителем является франций, а типичным окислителем – фтор.

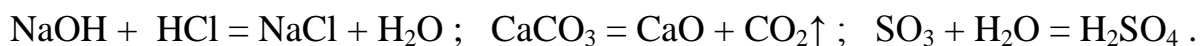
Таким образом, степень окисления – это кажущийся заряд атома, возникающий за счет отдачи или присоединения электронов в ионных соединениях или за счет притягивания или оттягивания электронных пар от одного атома к другому в полярных соединениях. Важно помнить, что степень окисления – это формальное или условное понятие, используемое для нахождения стехиометрических коэффициентов в ОВР.

В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одинаковую степень окисления, однако для большинства элементов она различна в различных соединениях. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные (+2), алюминий (+3), цинк (+2), фтор (-1). Для атома кислорода в большинстве соединений характерна степень окисления – 2; к исключениям относятся пероксидные соединения (-1) и фторид кислорода (+2). Для элементов с непостоянной степенью окисления её значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения, степени окисления других элементов, учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Рассмотрим примеры соединений: K_2CrO_4 ; NH_4NO_3 ; $(NH_4)_2Cr_2O_7$; $KClO_3$ и др.

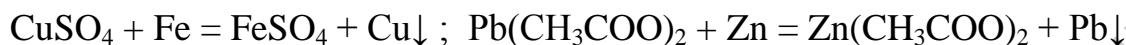
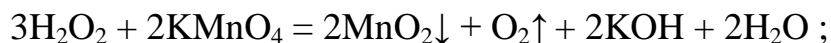
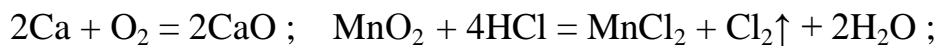
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Все химические реакции можно подразделить на два типа:

1) реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ – реакции обмена, некоторые реакции разложения, соединения:



2) реакции, сопровождающиеся полным или частичным переходом электронов от одних атомов реагирующих веществ к другим, в результате чего степень окисления этих атомов изменяется:



Сущность окисления – восстановления. Окисление атома того или иного элемента сопровождается повышением степени его окисления, а восстановление – уменьшением степени окисления. Атомы, ионы или молекулы, присоединяющие электроны, называются окислителями. Атомы, ионы или молекулы, отдающие электроны, называются восстановителями. Процесс присоединения электронов называется восстановлением, а процесс отдачи – окислением. Таким образом, окислитель в результате ОВР восстанавливается, а восстановитель – окисляется. Окисление-восстановление – это единый взаимосвязанный процесс. Окисление и восстановление выражают электронными уравнениями, в которых указывается изменение степени окисления восстановителя и окислителя, а также количество электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ИХ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ В ПС

Зная степень окисления атома данного элемента в том или ином соединении, легко определить окислителем или восстановителем он является. Атом элемента в своей высшей степени окисления не способен более отдавать электроны и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может принимать электроны и проявляет только восстановительные свойства. Если же атом элемента имеет промежуточную степень окисления, он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, например: соединения серы в степени окисления +4 (H_2SO_3 , сульфиты) и со-

единения азота в степени окисления +3 (HNO_2 , нитриты). Атомы металлов в химических реакциях только отдают электроны и поэтому превращаются в положительно заряженные ионы. Металлы всегда проявляют восстановительные свойства. Легкость отдачи электронов атомами металлов характеризуется энергией ионизации, следовательно, энергия ионизации – мера восстановительных свойств. Восстановительные свойства элементов убывают в пределах одного периода слева направо и возрастают в пределах главных подгрупп сверху вниз. Наилучшими восстановителями являются щелочные металлы, из которых наиболее активны цезий, франций. Способность атомов присоединять электроны и образовывать отрицательно заряженные ионы характеризуется величиной сродства к электрону, которая служит мерой окислительных свойств атомов. В периоде по мере увеличения числа р-электронов у атомов возрастает сродство к электрону, а, следовательно, и окислительные свойства. Исключением являются р-элементы главных подгрупп восьмой группы (благородные газы). Структура внешнего энергетического уровня их атомов очень устойчива. Энергия ионизации этих элементов значительно выше, а сродство к электрону значительно ниже, чем у остальных. Поэтому в обычных условиях они устойчивы (не имеют неспаренных электронов).

Наилучшими окислителями являются элементы главных подгрупп седьмой и шестой групп. Элементы главных подгрупп четвертой – седьмой групп могут как принимать, так и отдавать электроны, т.е. проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства. Исключением является фтор, проявляющий только окислительные свойства.

К типичным окислителям относят: кислород, озон, галогены, хлорная, бромная вода, кислоты хлора и брома, их соли, бихромат калия, перманганат калия, хлорат калия, азотная кислота и её соли, царская водка, концентрированная серная кислота, соли трехвалентного железа и все те вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в высшей степени окисления.

Типичные восстановители: металлы, сера, водород, углерод, сероводород, аммиак, концентрированная соляная кислота, иодоводородная кислота и её со-

ли, хлороводород, соли двухвалентного железа, бинарные соединения: сульфиды, нитриды, фосфиды, арсениды и т.д. Словом все те вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в низшей степени окисления. При составлении ОВР часто используют **метод электронного баланса**: число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, присоединенных окислителем. Данный метод позволяет найти коэффициенты лишь перед молекулами окислителя и восстановителя, а для остальных веществ они находятся подбором.

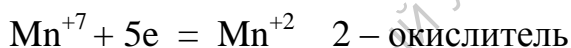
АЛГОРИТМ ОВР

1 этап. Написать схему уравнения ОВР, т.е. указать исходные вещества и продукты реакции.



2 этап. Найти степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции – найти элементы, изменяющие в процессе реакции степени окисления.

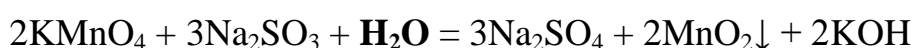
3 этап. Составить уравнения электронного баланса:

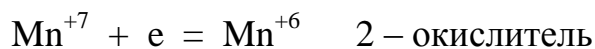
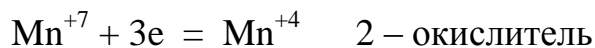


4 этап. Определить коэффициенты при окислителе и восстановителе. Число отданных электронов должно быть равно числу принятых. Для этого находят наименьшее общее кратное, которое бы делилось на число электронов, участвующих в реакции.

5 этап. Перенести найденные коэффициенты в правую и левую части уравнения, затем расставить коэффициенты перед веществами, элементы которых не меняют степени окисления. Проверка всех стехиометрических коэффициентов осуществляется по числу атомов кислорода.

Реакции окисления – восстановления могут протекать в различных средах: кислой, нейтральной и щелочной. В зависимости от среды изменяется характер протекания реакции между одними и теми же веществами.

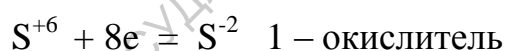
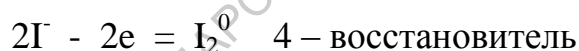
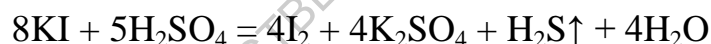




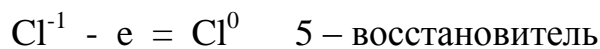
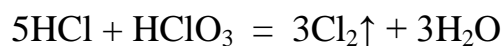
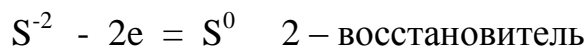
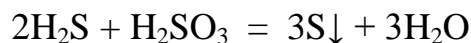
В рассмотренных уравнениях реакций: MnO_4^- (малиновая окраска) в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} (обесцвечивание раствора); в нейтральной среде выпадает бурый осадок – $\text{MnO}_2\downarrow$; в щелочной среде образуется MnO_4^{2-} (раствор окрашивается в зеленый цвет). Для создания кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную применяют редко, так как азотная является окислителем, а соляная – способна окисляться. Для щелочной среды используют растворы щелочей натрия и калия.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

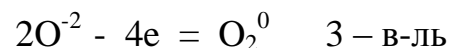
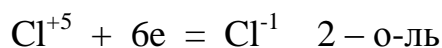
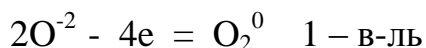
Обычно различают три типа ОВР: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования. К межмолекулярным реакциям относятся те, в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных молекул:



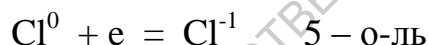
Сюда следует отнести и реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различные значения степени окисления. Такие ОВР называют реакциями усреднения:



К внутримолекулярным реакциям относят реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы. Например, реакции термического разложения:



Реакция диспропорционирования – реакция самоокисления-самовосстановления, где одновременно происходит и увеличение, и уменьшение степени окисления атома одного и того же элемента.



НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ОВР

Решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания ОВР позволяет знание ряда стандартных электродных потенциалов (φ^0) металлов. Как и в случае любой химической реакции определяющим фактором является знак изменения энергии Гиббса реакции. Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т.е. от системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Это означает, что первая система будет выступать в качестве восстановителя, а вторая – окислителя.

1. Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление реакции полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Рассмотрим пример: Zn ($\varphi^0 = -0.76\text{В}$) будет вытеснять Cu ($\varphi^0 = +0.34\text{В}$) из водного раствора её соли при любой концентрации этого раствора при стандартных условиях.

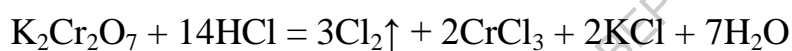
2. Если величины φ^0 окислителя и восстановителя близки, то решение вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции зависит от влияния концентрации соответствующих веществ. Пример:

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Hg}^0 + 2\text{Fe}^{3+}$ - эта реакция может протекать самопроизвольно как слева направо, так и справа налево. Направление реакции будет определяться концентрациями ионов железа и ртути:

если $[\text{Hg}_2^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$, то пойдет прямая реакция;

в случае обратного соотношения пойдет обратная реакция.

Второй пример:



$\varphi^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{В}$; $\varphi^0 (\text{Cl}_2^0/2\text{Cl}^-) = 1.36\text{В}$ – реакция в стандартных условиях протекать не может!

Потенциал окислителя может быть повышен:

1) При увеличении концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, т.е. бихромат калия необходимо взять в твердом состоянии.

2) При повышении температуры. При этом $\varphi^0_{\text{окис.}}$ возрастет, а $\varphi^0_{\text{вос.}}$ уменьшится.

Если ОВР протекают с участием воды, ионов водорода или гидроксид-ионов, то необходимо учитывать и pH среды.

В результате изучения потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от трех факторов:

- 1) от природы веществ – участников электродного процесса;
- 2) от соотношения между концентрациями этих веществ;
- 3) от температуры системы.

Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + 2.3RT/zF \cdot \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

φ^0 – стандартный электродный потенциал, учитывает влияние на его величину природы веществ;

$2.3RT/zF \cdot \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}]$ – учитывает влияние концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной и восстановленной формах;

z - число электронов, участвующих в процессе;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

$R = 8.314$ Дж/моль·К;

$T = 298\text{K}$.

ЛЕКЦИЯ 17-18

ГАЛОГЕНЫ
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы главной подгруппы седьмой группы периодической системы: фтор, хлор, бром, иод и астат – галогены. Это название, которое буквально означает «солерождающие», галогены получили за способность взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей, например, хлорид натрия.

Во внешнем электронном уровне атомы галогенов содержат семь электронов – ns^2np^5 , обладают значительным сродством к электрону, их атомы легко присоединяют электроны, образуя однозарядные отрицательные ионы, обладающие электронной структурой соответствующего благородного газа – ns^2np^6 . Склонность к присоединению электронов характеризует их как типичные неметаллы. Атомы галогенов характеризуются очень высокими значениями энергии ионизации (выше имеют только благородные газы). Аналогичное строение наружного энергетического уровня обуславливает большое сходство галогенов друг с другом, проявляющееся как в их химических свойствах, так и в типах и свойствах образуемых ими соединений. Между галогенами имеются и существенные различия. С возрастанием порядкового номера элементов ряду **F – Ac** увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические и окислительные свойства элементов. Фтор, как самый электроотрицательный элемент, проявляет степень окисления -1 , а остальные галогены – различные степени окисления от -1 до $+7$.

Почти все соединения галогенов соответствуют нечетным степеням окисления. Такая закономерность обусловлена возможностью последовательного возбуждения спаренных электронов в атомах хлора, брома, иода и астата на d-подуровень, что приводит к увеличению числа электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей.

Химическая связь в молекулах галогенов ковалентная неполярная. В ряду галогенов (хлор - иод) прочность связи между атомами уменьшается, т.к. увеличивается размер внешних электронных облаков взаимодействующих атомов,

степень их перекрывания уменьшается, а область перекрывания располагается всё дальше от атомных ядер. Поэтому при переходе от хлора к бром и иоду притяжение ядер атомов галогенов к области перекрывания электронных облаков уменьшается. Кроме того, в ряду хлор-бром-иод возрастает число промежуточных энергетических уровней, экранирующих ядро, что также ослабляет взаимодействие атомных ядер с областью перекрывания. Уменьшение прочности связи в молекулах галогенов проявляется в падении их устойчивости к нагреванию.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Фтор встречается в виде минерала плавленого шпата CaF_2 , содержащегося в криолите Na_3AlF_6 . Важнейшим соединением хлора является хлорид натрия. К другим следует отнести карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сильвин KCl . Бром находится преимущественно в виде солей калия, натрия и магния. Бромиды содержатся в морской воде, в воде некоторых озер, в подземных рассолах. Иод – в морской воде, буровых водах, морских водорослях, зола которых служит исходным сырьём для получения иода. Кроме того, иод встречается в виде соли иодата калия KIO_3 , которая сопутствует залежам селитры.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фтор, хлор – газы желто-зеленого цвета с резким запахом, бром – красно-бурая жидкость, иод – темно-фиолетовые кристаллы со слабым блеском. Галогены сравнительно малорастворимы в воде. 1V воды содержит 2.5V хлора. Этот раствор называют хлорной водой. Фтор не может быть растворен в воде, т. к. энергично её разлагает: $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{O}_2\uparrow$. Значительно лучше, чем в воде, бром и иод растворяются в органических растворителях: сероуглероде, этиловом спирте, бензоле, хлороформе. Все галогены ядовиты.

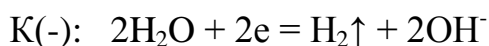
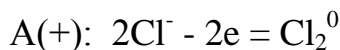
ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленный способ – электролиз расплавов солей:

Анод: $2\text{F}^- - 2e = \text{F}_2^0$ – в случае $\text{KF} + \text{HF}_{\text{жид}}$

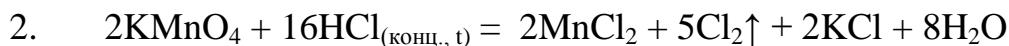
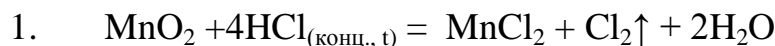
$2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2^0$ – в случае NaCl (расплав).

Электролиз растворов солей: $\text{NaCl}_{\text{конц.р-р}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + \text{NaOH}$



В межэлектродном пространстве образуется щелочь.

Лабораторные способы:



Доказательством выделения Cl_2 является посинение крахмальной фильтровальной бумаги, смоченной раствором иодида калия: $2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2\downarrow$.

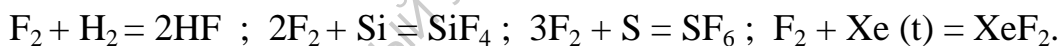
Кроме того, в качестве окислителей, в лабораторной практике используют: PbO_2 , $CaOCl_2$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$.



При добавлении органического растворителя наблюдают экстракцию галогенов в органический слой.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

Фтор самый активный, взаимодействует со всеми металлами и неметаллами, причем, с неметаллами даже энергичнее, чем с металлами:



Энергично разлагает воду: $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2\uparrow$

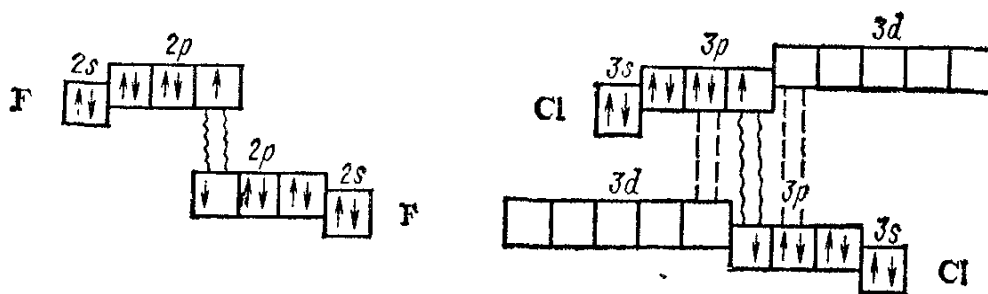
Активность фтора обусловлена:

1) легкостью распада фтора на атомы, т.е. слабостью связи F-F в молекуле (отсутствует d-подуровень);

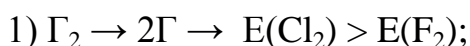
2) большим сродством к электрону;

3) сравнительно малым размером атома фтора.

При рассмотрении строения молекулы фтора следует, что прочность связи между его атомами меньше, чем в молекуле хлора. Последнее можно объяснить отсутствием d-подуровня во внешнем электронном слое его атома. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные d-орбитали, и поэтому между атомами имеет место дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, упрочняющее связь:



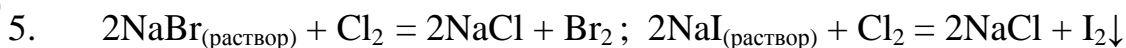
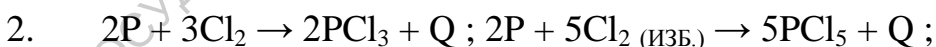
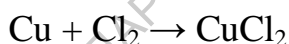
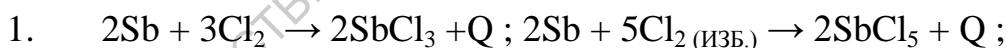
Вследствие чего энергия, затраченная на разрыв связей в молекуле хлора, будет больше, чем энергия, затраченная на разрыв связей в молекуле фтора:



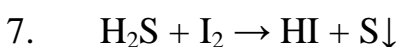
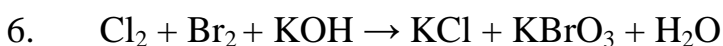
2) $\text{Cl} + e = \text{Cl}^-$ при данном превращении выигрыш в энергии у хлора, т.к. сродство к электрону у него больше. Однако суммарный энергетический процесс для фтора в целом выше, что и характеризует его, как более сильный окислитель.

Хлор непосредственно соединяется почти со всеми металлами (иногда в присутствии воды или при нагревании) и со всеми неметаллами (исключение составляет углерод и азот). Следует отметить, что с кислородом взаимодействие протекает либо под действием электрического разряда, либо УФ-излучения.

Металлы и неметаллы сгорают в атмосфере хлора:



Взаимодействие со сложными веществами:



Вывод: бром по активности мало уступает хлору, иод же отличается значительно. В ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ окислительные свойства уменьшаются: каждый предыдущий галоген вытесняет из растворов последующий.

ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Химическая связь в галогеноводородах – ковалентная полярная, общая электронная пара смещена к атому галогена, как более электроотрицательному. Прочность связи в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ падает ($\Delta H_{\text{дис}}$) по ранее рассмотренным причинам:

1. Уменьшение степени перекрывания электронных облаков;
2. Область перекрывания располагается дальше от ядра атома галогена и сильнее экранируется возросшим числом промежуточных электронных облаков;
3. Величина электроотрицательности в ряду фтор – иод уменьшается.
4. В ряду $\text{HF} - \text{HI}$ уменьшается полярность химической связи.

С уменьшением прочности связи в молекулах галогеноводородов падает их устойчивость к нагреванию. Термическая диссоциация фтороводорода происходит при очень высоких температурах (3500°C), тогда как иодоводород при 300°C в значительной степени распадается на иод и водород.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

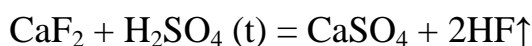
Все галогеноводороды – бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимы в воде. Например, HF растворим в воде неограниченно; в 1V H_2O растворяется 700V HCl при 0°C .

В ряду $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl}$ температуры кипения и плавления изменяются весьма закономерно, тогда как при переходе к фтороводороду они резко возрастают. Последнее обусловлено ассоциацией молекул фтороводорода в результате возникновения между ними водородных связей: $\text{HF} \dots \text{H}^+\text{F}$. Ассоциация разрушается лишь около 90°C . Вблизи температуры кипения газообразный фтороводород состоит из агрегатов, имеющих средний состав $(\text{HF})_4$. Водный раствор фтороводорода образует кислоту, лишь ненамного превосходящую по силе уксусную. Процесс диссоциации требует значительной затраты энергии:

$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$. Образовавшиеся при этом ионы F^- в значительной степени связываются с недиссоциированными молекулами HF с образованием иона HF_2^- :
 $\text{HF} + \text{F}^- \rightarrow \text{HF}_2^-$, в котором атомы фтора связаны друг с другом водородной связью. Раствор фтороводорода в воде называют плавикой (фтороводородной) кислотой.

ФТОРОВОДОРОД

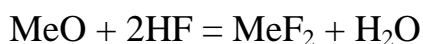
Фтороводород получают при взаимодействии плавикового шпата с концентрированной серной кислотой:



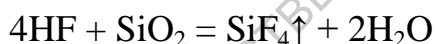
Растворы неорганических соединений в жидком фтороводороде проводят электрический ток. После воды он – лучший растворитель.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сухой фтороводород не взаимодействует с металлами, а также с их оксидами. Однако если реакция начнется, то идет с ускорением, т.к. в продуктах реакции присутствует вода:



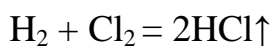
Нельзя получать и хранить фтороводород (газ) и плавиковую кислоту в стеклянной посуде, поскольку идет процесс травление стекла:



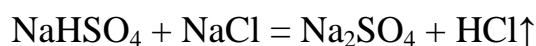
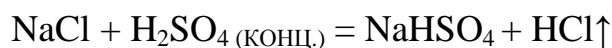
Соли плавиковой кислоты – фториды ядовиты, многие из них не растворимы в воде, кроме фторидов щелочных металлов, алюминия, серебра, олова, меди.

ХЛОРОВОДОРОД

В промышленности получают синтезом из водорода и хлора, которые, в свою очередь, образуются при электролизе концентрированного раствора хлорида натрия. При освещении реакция протекает со взрывом:



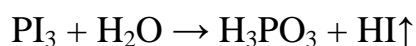
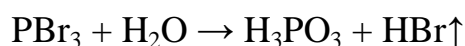
Сульфатный способ получения хлороводорода в настоящее время используется как лабораторный:



Хлороводородная кислота энергично взаимодействует со многими металлами и оксидами металлов. Соли – хлориды, большинство из которых, растворимы в воде, кроме хлоридов серебра, свинца, меди (I) и ртути (I) Hg_2Cl_2 .

БРОМОВОДОРОД И ИОДОВОДОРОД

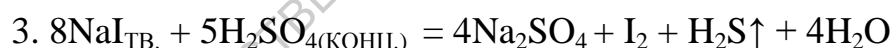
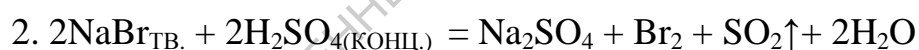
Получают гидролизом галоидных соединений фосфора:



$\text{KI} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HI}$ – получение в лаборатории; (H_3PO_4 – кислота-неокислитель).

Соли соответствующих кислот – бромиды и иодиды.

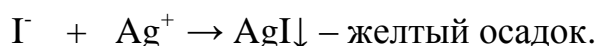
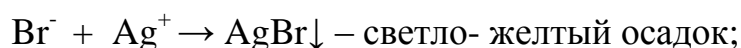
В ряду кислот HCl - HBr – HI сила кислот возрастает, поскольку растет радиус иона; область перекрывания электронных облаков дальше располагается от ядра и диссоциация по кислотному типу увеличивается. Кроме того в этом ряду увеличивается восстановительная способность галогенид-ионов:



Доказательство выделения продуктов реакций: в 1 и 2 реакциях – покраснение влажной лакмусовой бумаги (наличие HCl и SO_2);

в 3 реакции: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}\downarrow$ образование черного осадка.

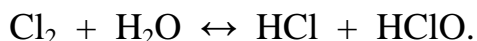
Качественные реакции на галогенид-ион:



КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

К ним относятся оксиды, кислоты и соли. Все эти соединения неустойчивы, за исключением солей. Рассмотрим кислородные соединения галогенов на

примере хлора. При гидролизе хлора образуются две кислоты: **хлороводородная и хлорноватистая:**

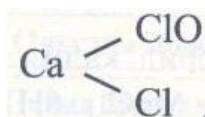


HClO – слабая кислота, слабее угольной; её соли называются гипохлоритами. И кислота, и соли – сильные окислители, обладают отбеливающими свойствами.



жавелевая вода

$\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; CaOCl_2 – белильная или хлорная известь, смешанная соль двух кислот HCl и HClO :



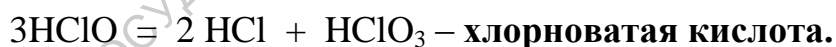
На свету **хлорноватистая кислота** разлагается:

1. $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$ – окислительные свойства кислоты за счет атомарного кислорода.

2. При разложении в присутствии концентрированной серной кислоты (в качестве водоотнимающего средства) образуется оксид хлора (I) Cl_2O :



3. В растворе при нагревании кислота претерпевает следующее превращение:



При пропускании хлора через горячий раствор щелочи образуются хлорид натрия и хлорат натрия – соль хлорноватой кислоты, существующей только в растворе:



хлорат натрия

Хлорноватая кислота проявляет свойства сильной кислоты (как соляная и азотная) и сильного окислителя. У солей – хлоратов окислительные свойства в растворе выражены слабо.

ClO_2 – оксид хлора (IV) – неустойчивое соединение, используется при отбеливании тканей, бумаги. В промышленности его получают, восстанавливая хлораты оксидом серы (IV) в разбавленной серной кислоте.



При пропускании ClO_2 через раствор гидроксида натрия образуются соли хлорноватой и хлористой кислот, соответственно, хлорат и хлорит натрия:

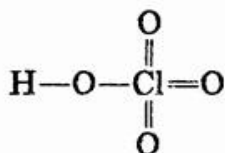


Наибольшее применение из хлоратов находит хлорат калия. При осторожном нагревании хлората калия без катализатора разложение протекает по схеме:



перхлорат калия

Перхлорат калия – соль **хлорной кислоты HClO_4** .



Водные растворы хлорной кислоты вполне устойчивы. Это самая сильная из всех известных кислот. Её окислительные свойства выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты HClO_3 , а кислотные – сильнее.

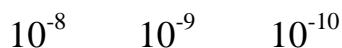
$2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$ – продукты: оксид хлора (VII) и метафосфорная кислота.

Таким образом, в ряду рассмотренных кислородных кислот хлора:

$\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ слева направо сила и устойчивость кислот возрастают. С увеличением степени окисления хлора диссоциация по основному типу уменьшается; ионы Cl^{IV} и H^+ отталкиваются, следовательно, кислотные свойства возрастают. Справа налево увеличивается окислительные свойства.

В ряду галоидных кислот со степенью окисления +1:

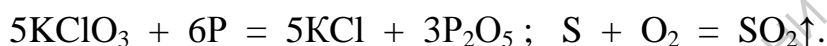




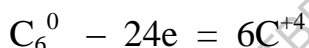
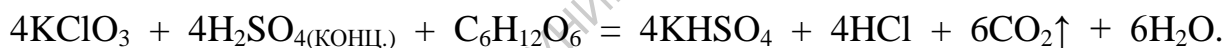
справа налево возрастают кислотные свойства, устойчивость, окислительные свойства. С увеличением радиуса атома галогена усиливаются основные свойства и ослабевают кислотные. При нагревании для них характерны распады: $3\text{HGO} = 2\text{HG} + \text{HGO}_3$.

Окислительные свойства хлората калия KClO_3

С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) KClO_3 образует смеси, взрывающиеся при ударе. Хлорат калия используется при приготовлении спичек. На коробок наносят красный фосфор, головка спички содержит серу:



Хлораты в смеси с органическими веществами или активными металлами (магний, алюминий) входят в состав бенгальских огней и других пиротехнических устройств. Хлорат калия проявляет окислительные свойства при взаимодействии со сложными веществами:



ЛЕКЦИЯ 19-20

КИСЛОРОД. ОЗОН

Кислород наиболее распространенный химический элемент на нашей планете и встречается как в свободном, так и в связанном состоянии.

АТМОСФЕРА – 23,10 мас.% (20,95 об.%) содержит свободного кислорода.

ГИДРОСФЕРА – 85,82 мас.% и ЛИТОСФЕРА – 47 мас.% содержат связанного кислорода в виде воды и минералов, соответственно.

Чрезвычайно большая распространенность и исключительная реакционная способность кислорода определяет многообразие форм его соединений. Известно более 1500 минералов, в состав которых входит кислород. Это карбонаты, силикаты кальция, железа, алюминия; сульфаты; оксид железа (III). Кислород содержится в органических соединениях: белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, спирты. В организме человека содержится около 65% кислорода. Убыль кислорода в атмосфере в результате процессов окисления, в том числе горения, гниения и дыхания, возмещается выделением кислорода растениями при фотосинтезе.

Валентное состояние

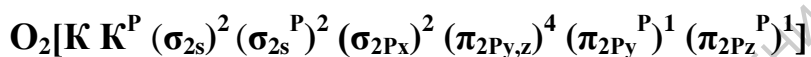
Кислород – химический элемент II периода, VI группы, главной подгруппы ПС, порядковый номер 8. Природный кислород состоит из трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18. Электронная конфигурация изолированного атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$. Валентные электроны расположены на s- и p-подуровнях; p- оболочка недостроена, p- элемент. Подобно фтору, кислород образует соединения со всеми элементами кроме гелия, неона и аргона.

$\text{ЭО}(\text{O}) = 3.5$; $\text{ЭО}(\text{F}) = 4$ по Полингу. В подавляющем большинстве соединений степень окисления кислорода равна -2 ; в оксиде фтора (OF_2) $+2$ и в O_2F_2 $+1$. В соединениях со связью O–O степень окисления кислорода равна -1 . В отличие от элементов-аналогов VI группы – серы, селена и теллура, валентный электронный слой атома кислорода не содержит d-орбиталь и, следовательно,

высшая степень окисления, равная номеру группы, у атома кислорода в соединениях не достигается.

Простое вещество

При обычных условиях наиболее устойчива двухатомная молекула кислорода, поскольку идет формирование 8^{II} - электронной оболочки за счет образования ковалентных связей между атомами. Связь в молекуле кислорода ковалентная неполярная. В лекции по теории химической связи рассматривалось строение молекулы кислорода с позиций ММО. Молекула кислорода парамагнитна: два неспаренных электрона располагаются на разрыхляющих π -МО, порядок связи в молекуле равен 2:



Вследствие кратности связи межъядерное расстояние в молекуле равно 0.121 нм, что меньше длины одинарной связи O–O (0.148 нм). По этой же причине молекула кислорода весьма устойчива; её энергия диссоциации равна 494 кДж/моль, тогда как энергия одинарной связи всего 210 кДж/моль. Диссоциация молекулы на атомы происходит при температурах выше 1500°C или при поглощении УФ излучения (фотолиз).

Следует отметить, что способность кислорода к образованию кратных связей проявляется не только в простых веществах O_2 и O_3 (озоне), но и в сложных: SO_3 , HNO_3 , что отличает кислород от его элементов-аналогов VI группы.

Молекулярный кислород образует три различных ионных форм, каждая из которых дает начало классу соединений:



Обратимся к таблице, в которой представлены порядок, длина и энергия связи молекулы кислорода и его молекулярных ионов.

Молекулярные орбитали и свойства	O_2^+ [O≡O] ⁺	O_2 [O=O]	O_2^- [O-O] ⁻	O_2^{2-} [O-O] ²⁻
σ_z^*	—	—	—	—
π_x^*, π_y^*	↑ —	↑ ↑	↑↑ ↑	↑↑ ↑↑
π_x, π_y	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑
σ_z	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
σ_s^*	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
σ_s	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,1207	0,132	0,149
Энергия диссоциации, кДж/моль	642	494	394	210
Ион	Диоксигенил-	—	Супероксид-	Пероксид-

Как видно из таблицы, удаление электрона с разрыхляющих π -МО молекулы кислорода соответствует повышению порядка связи в молекулярном ионе O_2^+ , а появление электронов на π -МО приводит к уменьшению порядка связи в соответствующих молекулярных ионах. В представленном ряду (таблица) расстояние между атомами кислорода увеличивается, а энергия связи уменьшается.

Молекула кислорода присоединяется к некоторым комплексам железа, кобальта, марганца, меди (как слабый лиганд). Среди таких соединений важное значение имеет гемоглобин, который осуществляет перенос кислорода в организме теплокровных.

ФИЗИЧЕСКИЕСВОЙСТВА

Кислород – бесцветный газ, без запаха и вкуса, немного тяжелее воздуха ($M = 32$ г/моль). Молекулы кислорода слабо поляризуются; по этой причине: $t_{\text{ПЛАВ.}} = -219^\circ\text{C}$ и $t_{\text{КИП.}} = -183^\circ\text{C}$ кислорода низки.

Жидкий кислород голубого цвета, твердый – синего; притягивается магнитом. Газообразный кислород плохо растворим в воде: при 0°C в $100V\text{H}_2\text{O} - 5V\text{O}_2$. Значительно лучше кислород растворим в предельных одноатомных

спиртах. Кроме того, хорошими твердыми поглотителями кислорода являются платиновая чернь и активный древесный уголь.

Получение кислорода

Кислород впервые получен в 1772г. Шееле. Независимо от Шееле в 1774г. Пристли получил кислород в результате реакции разложения оксида ртути (II). Большой вклад в определение состава воздуха и химической идентификации кислорода внесли Лавуазье и Дэви. Лавуазье пришел к неправильному выводу о том, что этот газ представляет собой «кислотообразующее начало». Отсюда название кислорода **Oxygenium** неудачно по существу: оксис – кислый, кислотный; генес – род, происхождение.

В настоящее время в промышленности кислород получают двумя способами:

1) Метод низкотемпературной ректификации жидкого воздуха ($t_{\text{кип.}}(\text{N}_2) = -196^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$). Выделяемый кислород содержит примеси благородных газов и незначительное количество азота.

2) Электролиз воды – для получения кислорода высокой частоты. Электролитом служит 30% раствор гидроксида калия: $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$. На электродах протекают следующие процессы:

Анод: $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ процесс окисления

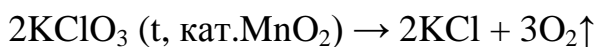
Катод: $4\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{H}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$ процесс восстановления.

В промышленности кислород выпускают следующих наименований:

1. Газообразный технологический кислород
2. Жидкий технологический кислород
3. Медицинский кислород.

Лабораторные способы получения кислорода:

1. Электролиз водного раствора гидроксида натрия.
2. Разложение кислородосодержащих соединений, например, солей:



Для дыхания в замкнутых помещениях (подводные лодки, космические аппараты) используют твердые источники кислорода, действие которых основано на самораспространяющейся экзотермической реакции:

1) между носителем кислорода (хлорат или перхлорат калия) и каким-либо горючим;

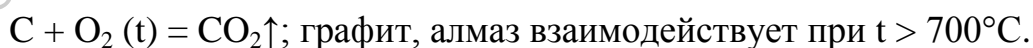
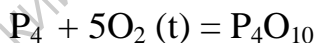
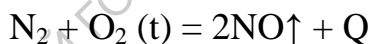
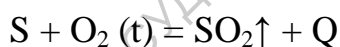
2) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2(\text{влажный}) = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2\uparrow$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В промышленные лаборатории кислород поставляют в стальных баллонах голубого цвета. Кислород – энергичный окислитель, взаимодействует с неметаллами, металлами, сложными веществами. Следует отметить, что с простыми веществами, кроме золота, платины, ксенона и криптона, кислород взаимодействует непосредственно при обычных условиях или при нагревании, а также в присутствии катализаторов. Реакции с галогенами проходят под действием электрического разряда или УФ излучения. Особенно активен атомарный кислород, который образуется в зоне реакции при термическом разложении кислородосодержащих веществ.

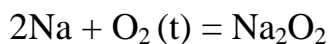
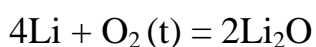
Реакции с кислородом сопровождаются интенсивным выделением энергии и называются горением. Большинство элементов соединяются с кислородом с образованием оксидов.

Взаимодействие с неметаллами:



Взаимодействие с металлами:

Элементы I группы



Rb и Cs воспламеняются на воздухе

Элементы II группы



(Be)

Ва воспламеняется на воздухе

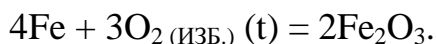


(Cd)

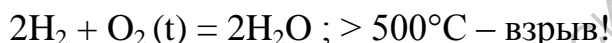
Элементы III группы



Большую роль играет кислород при взаимодействии с металлами в присутствии влаги – атмосферная коррозия:

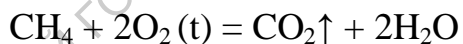


Водород горит в кислороде с выделением большого количества теплоты:

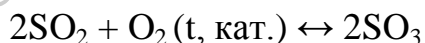


Температура водородно-кислородного пламени достигается 3000°C .

Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называют гремучим газом. При поджигании такая смесь даёт сильный взрыв. Кроме воды, кислород образует с водородом пероксид водорода (H_2O_2). В водородных соединениях кислорода (вода, пероксид, спирт) образуются водородные связи. Горение жидких топлив и горючего газа происходит с образованием углекислого газа и воды (пламя газовой горелки):



Взаимодействие кислорода со сложными веществами:



Применение кислорода

1. Металлургия – выплавка чугуна, стали (доменный процесс).
2. Литейное производство.
3. Термическая сварка и резка металлов.

4. Химическая и нефтехимическая промышленность – производство неорганических кислот (H_2SO_4 , HNO_3), органических соединений.

5. Медицина: кислородно-дыхательные аппараты.

6. Ракетное топливо (жидкий кислород).

И, последнее, кислород нетоксичен и негорюч, но поддерживает горение!

В смеси жидким кислородом взрывоопасны все углеводороды! Для химиков-технологов важно знание параметра **кислородный индекс** – пожарная опасность химико-технологических установок, промышленных объектов.

Опасные факторы пожара и их допустимые значения для людей:

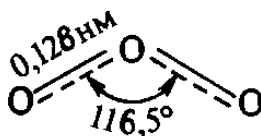
Температура, °C	70
Концентрация, об. %	
CO	0.1
CO ₂	6.0
O ₂	<17.0

ОЗОН

Озон – аллопропная модификация кислорода. В переводе означает «пахучий», открыт в 1840 году.

Строение

Атомы кислорода расположены в вершинах равнобедренного треугольника. Это предполагает sp^2 – гибридизацию АО центрального атома кислорода. Диамагнетизм озона объясняется делокализацией неспаренных электронов по системе π -связей между центральным и концевыми атомами кислорода.



Химическая связь в озоне 4-х электронная 3-х центровая. Порядок связи считают равным 1.5, хотя по длине она мало отличается от двойной связи в молекуле кислорода (0.121 нм).

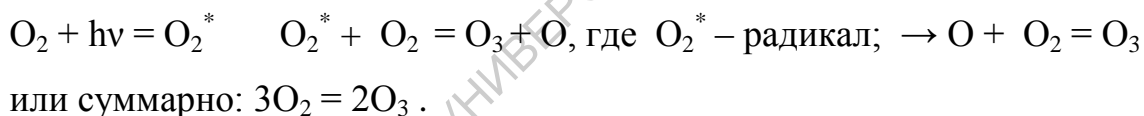
Нахождение в природе

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода:

1) При грозовых разрядах, а на высоте 10-30 км под действием УФ излучения. Озон задерживает вредное для жизни излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя её охлаждению. Это «парниковый эффект» озона. Озоновый слой Земли ~ 4 мм, который разрушается антропогенными примесями (оксиды азота – результат атомных взрывов, выхлопных газов самолётов; примеси хлора из фреонов: $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{Cl}$).

2) На поверхности Земли озон встречается в хвойных лесах, у водопадов, на берегу моря.

3) Озон образуется в процессах, сопровождающихся выделением атомарного кислорода: радиолиз воды, разложение пероксидов, а также в результате радиохимических и фотохимических реакций. Цепная реакция образования озона выглядит следующим образом:



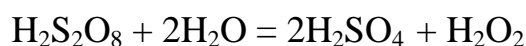
ФИЗИЧЕСКИЕСВОЙСТВА

Озон – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, очень токсичен. Жидкий озон – темно-синяя жидкость, твердый – темно-фиолетовые кристаллы ($t_{\text{ПЛАВ.}} = -192.7^\circ\text{C}$). Поскольку молекула озона обладает полярностью и большей поляризуемостью, чем кислород, у озона более высокая $t_{\text{КИП.}} = -111.9^\circ\text{C}$. Этим же объясняется большая интенсивность окраски озона и его лучшая растворимость в воде, по сравнению с кислородом: при 0°C 100V $\text{H}_2\text{O} - 49\text{V}$ O_3 . В кислой среде растворимость озона падает, а в щелочной – возрастает.

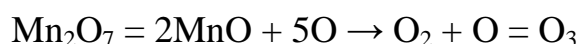
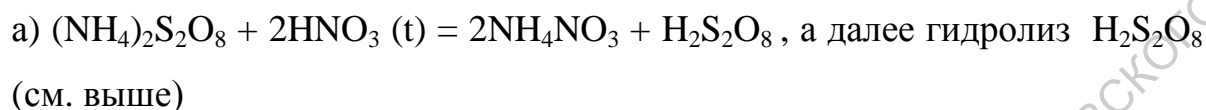
Получение озона

1. В промышленности, а также в лаборатории, озон получают в озонаторах действием тихого электрического разряда на кислород. Озон – вещество эндотермическое: $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3 - 285 \text{ кДж}$; распад протекает самопроизвольно. Жидкий озон и его концентрированные смеси (70% O_3) взрывоопасны.

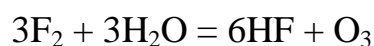
Электролиз 50% раствора H_2SO_4 :



2. Лабораторные способы получения:

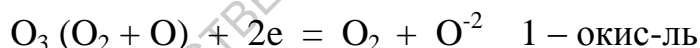
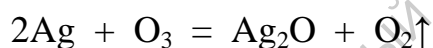


в) В небольших количествах озон можно получить:

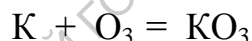


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Озон – сильнейший окислитель, более сильный, чем кислород (у O_3 сродство к электрону 2.26 эв; у O_2 0.44 эв). При обычных условиях многие металлы (в том числе и малоактивные), а также неметаллы окисляются озоном до высоких степеней окисления:

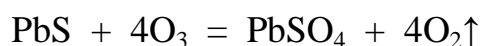
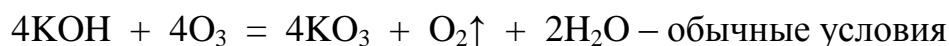


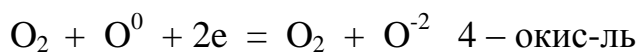
При взаимодействии озона с щелочными металлами (калий, рубидий, цезий) образуются озониды оранжевого цвета:



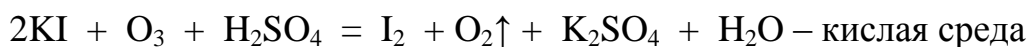
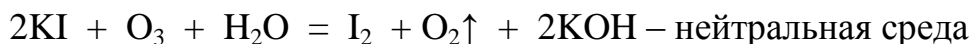
O_3^- – озонин-ион парамагнитен; наличие неспаренного электрона обуславливает окраску озонидов. Озониды используются в различных областях науки и техники в качестве сильных окислителей и источников кислорода наряду с пероксидами и супероксидами.

Взаимодействие со сложными веществами:





Реакция обнаружения (индикации) озона, в том числе, и в атмосфере:



Озон окисляет соединения марганца (II) до соединений марганца (VII), иод до иодата, многие органические соединения (спирты, ароматические УВ, олефины) и т.д. Озон не взаимодействует с золотом, медью, платиной, никелем и оловом.

Применение озона

1. Как окислитель в различных отраслях промышленности;
2. Как экологически безопасный окислитель для очистки питьевой воды и обезвреживания сточных вод.

СЕРА И ЕЁ СОЕДИНЕНИЯ

Нахождение в природе

Литосфера – в свободном состоянии (**самородная сера**) – месторождения: Поволжье, Средняя Азия, Крым; в связанном состоянии – **сульфиды** (FeS_2 – пирит, PbS – свинцовый блеск, ZnS – цинковая обманка, Cu_2S – медный блеск); **сульфаты** кальция, магния и бария. Общее содержание серы в земной коре составляет $\sim 0.1\%$.

Гидросфера – в водах некоторых минеральных источников, морей и океанов содержится сероводород (H_2S).

Атмосфера – соединения серы представлены H_2S , SO_2 (оксид серы (IV)) – продуктами вулканической деятельности и сульфатами, содержащимися в атмосферных осадках.

Кроме того, органические производные серы входят в состав каменных углей, нефти и природного газа – **различные виды топлива** и в состав живых организмов (животные и растения).

СЕРА – р-элемент VI группы, главной подгруппы ПС, неметалл, заряд ядра +16; электронная конфигурация атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Строение атома серы отличается от атома кислорода наличием d-подуровня во внешнем энергетическом уровне, благодаря чему атом серы проявляет ковалентность, равную 2, 4 и 6. Степени окисления: – 2, 0, +4, +6. В низшей степени окисления соединения серы проявляют только восстановительные свойства, в высшей – только окислительные, а в промежуточной – окислительно-восстановительную двойственность.

СЕРА – простое вещество, образует несколько аллотропных модификаций. При комнатной температуре устойчива **ромбическая** сера – желтого цвета, нерастворима в воде, но хорошо растворима в сероуглероде, бензоле. При $t > 95.4^\circ\text{C}$ ромбическая сера переходит в **моноклинную** модификацию. Обе модификации состоят в кристалле из циклических молекул S_8 . Атомы серы в молекуле находятся в sp^3 -гибридном состоянии и связаны между собой неполяр-

ными ковалентными связями. Однако кратные связи присутствуют в соединениях серы, например, в кислотах и их солях (H_2SO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_3).

$t_{\text{плав.}}(\text{S}) = 112.8^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}}(\text{S}) = 444.6^\circ\text{C}$. Если расплав серы, нагретый до температуры кипения, вылить в холодную воду, то он превращается в мягкую резиноподобную массу. Эта модификация серы называется пластической серой. На воздухе сера постепенно становится хрупкой, приобретает желтый цвет и превращается в ромбическую серу.

В парах серы имеет место равновесие: $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{S}_6 \leftrightarrow \text{S}_4 \leftrightarrow \text{S}_2 \leftrightarrow \text{S}$ при температурных режимах соответственно: 450, 650, 900 и 1500°C . Молекулы S_2 имеют строение, аналогичное структуре O_2 . Два неспаренных электрона на разрыхляющей π -МО делают молекулу серы парамагнитной. Все другие формы существования серы диамагнитны.

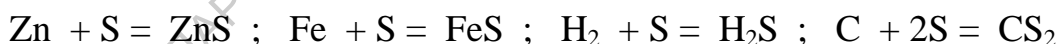
ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ

Существует два основных способа:

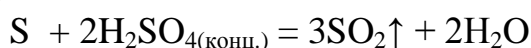
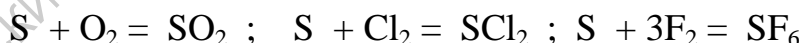
1. Выплавка из самородных руд.
2. Окисление сероводорода или сульфидов: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2(t) = 2\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

1. При умеренном нагревании сера интенсивно окисляет металлы с образованием сульфидов и неметаллы:



2. Сера окисляется кислородом, галогенами и кислотами-окислителями:



3. В горячих растворах щелочей сера диспропорционирует:



ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ

1. Производство серной кислоты

2. Вулканизация каучука (в производстве эбонита – электрический изолятор)
3. Изготовление красок, спичек, синтез сероуглерода
4. Сельское хозяйство – борьба с вредителями растений
5. Медицина (при лечении кожных заболеваний)

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ СО СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ –2

Сероводород и его соли – сульфиды.

H_2S имеет угловое строение $\angle \text{HSH} = 92^\circ$. Молекула полярна, однако способность к образованию водородных связей у сероводорода выражена слабее, чем у воды ($\angle \text{HOH} = 104.5^\circ$).

ПОЛУЧЕНИЕ

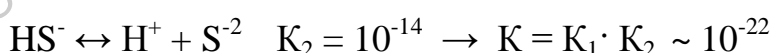
В промышленности: $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$ (t° , кат.)

В лабораторных условиях: $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

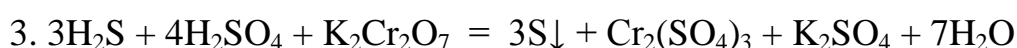
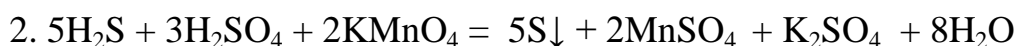
Бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка, очень токсичен. Он немного тяжелее воздуха горит голубоватым пламенем:

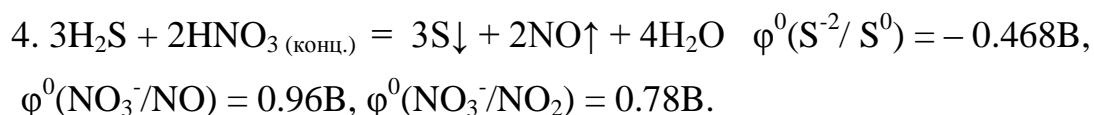
$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ – при более низкой температуре. При 20°C $1\text{V H}_2\text{O} - 2.5\text{V H}_2\text{S}$. Такой раствор называется сероводородной водой. При стоянии на воздухе, особенно на свету, сероводородная вода становится мутной от выделяющейся серы. Это происходит в результате окисления сероводорода кислородом воздуха. Раствор сероводорода в воде обладает свойствами слабой кислоты:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

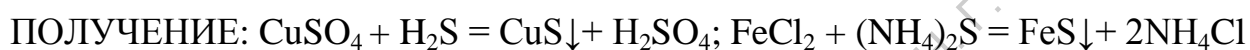
Сероводород – сильный восстановитель. В зависимости от условий ($t^\circ\text{C}$, pH раствора) продуктами окисления являются S, SO_2 и H_2SO_4 .



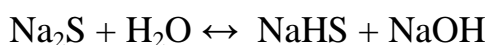


Многие соли сероводородной кислоты – сульфиды ярко окрашены. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов и аммония.

Нерастворимые в воде сульфиды такие как FeS, ZnS, MnS и др., у которых входящие металлы расположены в середине ряда стандартных электродных потенциалов, растворяются в кислотах, не являющихся окислителями (например, HCl). Сульфиды тяжелых металлов (CuS, PbS, CdS) не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах.



$\text{PP}(\text{CuS}) = 10^{-36}$; $\text{K}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-22}$. $\text{PP}(\text{CuS}) < \text{K}(\text{H}_2\text{S})$, следовательно протекает реакция осаждения. Сульфиды щелочных металлов и аммония подвергаются гидролизу ($\text{pH} > 7$):



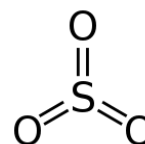
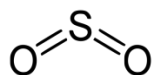
ПРИМЕНЕНИЕ: Сульфиды широко используются в металлургии для получения цветных металлов:



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и легкой промышленности. Некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронной технике.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Практическое значение имеют два оксида серы SO_2 и SO_3 :



Оксид серы (IV) - бесцветный газ с удушливым запахом, легко конденсируется в бесцветную жидкость, кипящую при -10.0°C , ядовит. Атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизации, $\angle \text{OSO}$ близок к 120° . За счет p_z -

орбитали атома серы, не участвующей в гибридизации, и аналогично ориентированных p_z -орбиталей атомов кислорода, образуется трехцентровая π -связь.

Молекула SO_2 построена аналогично молекуле озона. Ядра составляющих её атомов образуют равнобедренный треугольник.

ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленные способы:

1. $\text{S} + \text{O}_2 (\text{т}) = \text{SO}_2 \uparrow$
2. $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 (\text{т}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$
3. $2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ (обжиг)

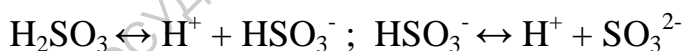
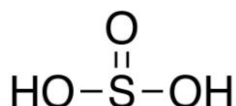
Лабораторные способы:

1. $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.,т})} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.,.})} = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{NaHSO}_3 (\text{т}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

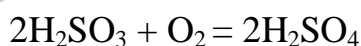
Оксид серы (IV) - кислотный оксид, хорошо растворяется в воде с образованием сернистой кислоты, которая существует только в растворе:

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ двухосновная кислота средней силы:

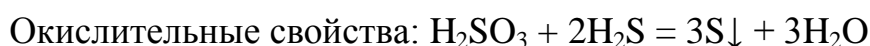


$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

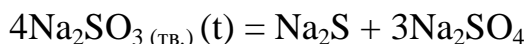
На воздухе сернистая кислота окисляется до серной:



Восстановительные свойства соединений серы (IV):



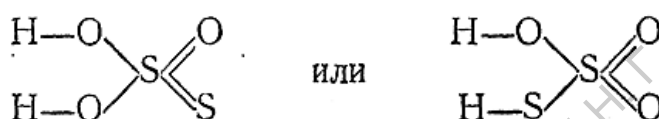
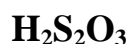
Сульфиты наиболее активных металлов при прокаливании диспропорционируют с образованием сульфидов и сульфатов:



ПРИМЕНЕНИЕ

Сернистый газ и сульфиты применяются для отбеливания некоторых материалов, в текстильной промышленности – для крашения тканей.

ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА

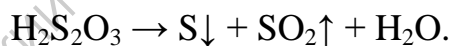
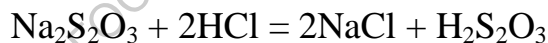


В лабораторных условиях первоначально получают соль тиосерной кислоты – тиосульфат натрия. Для этого к порошку серы, смоченного несколькими каплями этилового спирта, добавляют концентрированный раствор сульфита натрия: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} (t) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

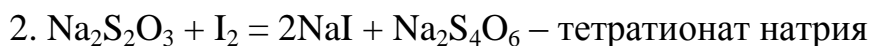
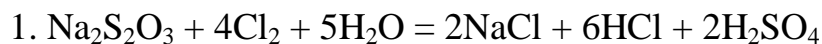
В промышленности тиосульфат натрия получают нейтрализацией водного раствора щелочи смесью сероводорода и оксида серы (IV):



При действии соляной кислоты на раствор тиосульфата натрия наблюдается выделение осадка коллоидной серы. Это связано с разложением тиосерной кислоты:



Восстановительные свойства тиосульфата натрия:

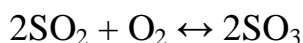


Оксид серы (VI) представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью 1.92г/мл, кипящую при 44.7°C и кристаллизующуюся при 16.8°C. При хранении, особенно в присутствии следов влаги, превращается в длинные шелковистые кристаллы. В парообразном состоянии существует в ви-

де молекул с атомами серы в центре правильного треугольника (sp^2 -гибридизация). Атом серы в молекуле SO_3 связан с атомами кислорода тремя двухцентровыми δ -связями и одной четырехцентральной π -связью.

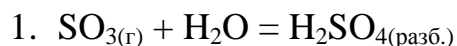
ПОЛУЧЕНИЕ

При повышенной температуре и в присутствии катализатора (V_2O_5 или Pt) оксид серы (IV) окисляется кислородом с образованием оксида серы (VI):



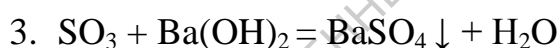
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

SO_3 – кислотный оксид, при растворении в воде (с сильным экзотермическим эффектом) образует сильную двухосновную серную кислоту, которая диссоциирует по двум ступеням:

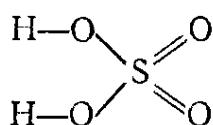


$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ – по I ступени в растворах невысокой концентрации кислота диссоциирует практически нацело;

$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ – диссоциация по второй ступени протекает в меньшей степени: $K_2 = 10^{-2}$.



СЕРНАЯ КИСЛОТА



Безводная серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость, очень вязкая, весьма гигроскопичная, кристаллизуется при $10,3^\circ\text{C}$. При растворении серной кислоты в воде образуются гидраты и выделяется большое количество тепла. Во избежание разбрызгивания разогретого поверхностного слоя раствора необходимо вливать небольшими порциями серную кислоту в воду. Способность серной кислоты жадно поглощать пары воды используют для осушки газов (в том числе, и в аппарате Киппа).

ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленный синтез серной кислоты:

1. $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2\uparrow$ – обжиг сульфидных руд
2. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ (кат. V_2O_5 , $t = 400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) $\leftrightarrow 2\text{SO}_3$ – конверсия SO_2 в SO_3
3. $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$
4. $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$ (разб. H_2SO_4) = H_2SO_4 (конц., безводная) – абсорбирование SO_3 разбавленной серной кислотой с получением концентрированной кислоты.
5. $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (безводн.) = $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – насыщение безводной кислоты избытком SO_3 до образования олеума.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Способностью серной кислотой поглощать воду объясняется обугливание многих органических соединений, относящихся к классу углеводов (клетчатка, сахара):

1. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + m \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 6n\text{C} + m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + m \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 12\text{C} + m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ – «черное эскимо»
3. $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{РАЗБ.})} + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$
5. $2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{S} = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + 8\text{HI} = 4\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ – доказательство выделения H_2S :
 $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}\downarrow$ – черный осадок.
7. $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + 2\text{HBr} = \text{Br}_2\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ – доказательство выделения SO_2 является изменение окраски синей лакмусовой бумаги на красную.
8. Взаимодействие $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ с металлами протекает различно в зависимости от активности металла и от значения температуры:
 - $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} (t\text{ }^\circ\text{C}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} (t\text{ }^\circ\text{C}) = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} (t_1) = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} (t_2 > t_1) = 3\text{ZnSO}_4 + \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} (t_3 > t_2) = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (аналогично Mg, Al)

$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ на холоду пассивирует алюминий, хром, железо.

Серная кислота образует два ряда солей – гидросульфаты и сульфаты. Большинство солей хорошо растворимо в воде. К нерастворимым солям относятся сульфаты бария, стронция и свинца.

Качественная реакция на сульфат-ион:



ПРИМЕНЕНИЕ

Серная кислота – один из важнейших продуктов химической промышленности. Основным потребителем этой кислоты является производство минеральных удобрений. Кроме того, используется для получения многих других кислот, при очистке нефтепродуктов, в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, красителей.

ЛЕКЦИЯ 23-24

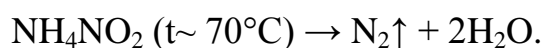
АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общее содержание азота в земной коре, гидросфере и атмосфере составляет 0.04 мас.%. Более 75% азота от этой величины сосредоточено в земной атмосфере в состоянии двухатомных молекул N_2 . Связанный азот образует минералы в форме нитратов: чилийская – $NaNO_3$; индийская – KNO_3 ; норвежская – $Ca(NO_3)_2$ селитры. В виде соединений связанный азот присутствует в воздухе, почвах, гидросфере, в нефти, каменном угле. Кроме того, азот в виде сложных органических производных входит в состав белков. При гниении азотсодержащих веществ и сжигании топлива связанный азот превращается в свободный.

АЗОТ – элемент V группы, главной подгруппы ПС, неметалл, заряд ядра +7, электронная конфигурация атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Способность к присоединению электронов у атома азота выражена слабее, чем у элементов VI и VII групп ПС. По электроотрицательности азот уступает фтору и кислороду, поэтому в соединениях с ними поляризован положительно. Соединения азота с галогенами близки к неполярным; в сочетании с остальными элементами азот поляризован отрицательно. От элементов-гомологов фосфора, мышьяка и висмута азот отличается способностью к образованию (как и кислород) кратных связей. Высшая положительная степень окисления азота равна +5, а отрицательная –3. Максимальная валентность азота равна 4. При этом три ковалентные связи могут быть образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному.

ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха ($t_{\text{кип.}}(N_2) = -196^\circ\text{C}$), в лабораторных условиях – при разложении нитрита аммония:



СТРОЕНИЕ

Для объяснения физических и химических свойств азота необходимо рассмотреть строение его молекулы. В молекуле азота имеется три связи: одна δ -связь и две π -связи.

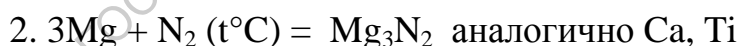


ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Азот – газ без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха ($M = 28\text{г/моль}$) и весьма малорастворим в воде. Большое значение величины энергии диссоциации молекулы азота на атомы (946 кДж/моль) объясняется наличием тройной связи. Термическая диссоциация молекулы азота на атомы происходит при $3000 - 4000^\circ\text{C}$. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 14 (99.64%) и 15 (0.36%).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулярный азот – малоактивное вещество, не горит и не поддерживает горения других веществ. При комнатной температуре взаимодействует лишь с литием. Малая активность азота объясняется большой прочностью его молекул, обуславливающей высокую энергию активации реакций, протекающих с участием азота.

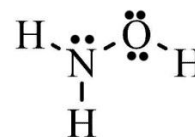
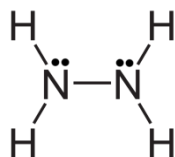


ПРИМЕНЕНИЕ

Основное применение азот находит в качестве исходного продукта для синтеза аммиака, для создания инертной среды – наполнение электрических ламп накаливания и свободного пространства в ртутных термометрах. Кроме того, соединения азота находят применение в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ и во многих других отраслях промышленности.

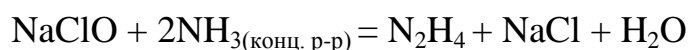
ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Азот образует несколько соединений с водородом: аммиак (NH_3), гидразин (N_2H_4), гидроксилламин (NH_2OH).



Гидразин – бесцветная жидкость с $t_{\text{кип.}} = 113.5^\circ\text{C}$. Является составной частью ракетного топлива.

ПОЛУЧЕНИЕ



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

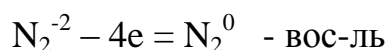
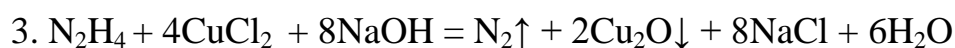
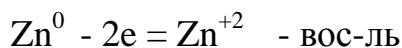
Наличие неподеленных электронных пар на атомах азота в молекуле гидразина обуславливают его способность к реакциям присоединения. Хорошо растворим в воде:



Присоединение второй молекулы воды идет с трудом. При взаимодействии с кислотами по донорно-акцепторному механизму присоединяет один или два иона водорода, образуя два ряда солей: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$.

Вывод: гидразин обладает основными свойствами. Следует отметить, что гидразин и его производные ядовиты.

Окислительно-восстановительные свойства гидразина





Процесс восстановления в уравнении (3) может протекать также до образования CuCl , либо – Cu^0 .

Вывод: гидразин проявляет в зависимости от среды окислительно-восстановительную двойственность, однако восстановительные свойства преобладают.

Гидроксиламин – бесцветные кристаллы с $t_{\text{плав.}} = 33^\circ\text{C}$. Нестабильное взрывчатое вещество. При температуре более 100°C разлагается со взрывом.

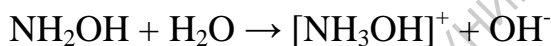
ПОЛУЧЕНИЕ

Электролиз азотной кислоты:



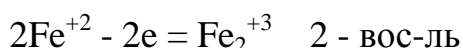
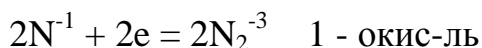
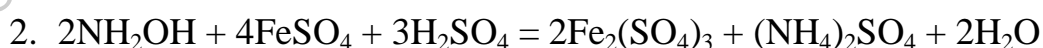
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В молекуле гидроксиламина атом азота имеет неподеленную электронную пару, поэтому подобно аммиаку способен к реакциям присоединения с образованием связей по донорно-акцепторному механизму. В водном растворе:

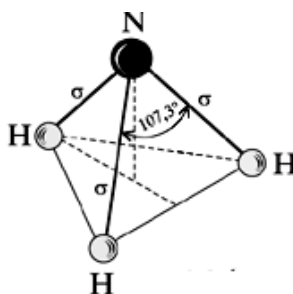


образуется $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ – гидроксиламмоний-ион

С кислотами образует соли, например, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – солянокислый гидроксиламин. В химическом отношении проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



АММИАК



Атом азота в молекуле аммиака находится в состоянии sp^3 -гибридизации. sp^3 -гибридные орбитали атома азота образуют три δ -связи с тремя атомами водорода, которые занимают три вершины чуть искаженного тетраэдра. Четвертая вершина тетраэдра занята неподеленной электронной парой азота, что обеспечивает химическую ненасыщенность и реакционную способность молекул аммиака, а также большую величину электрического момента диполя ($\mu = 1.47$ Д).

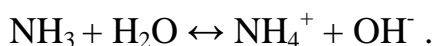
ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленный способ: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ (условия: кат. Fe; P, t°C).

В лаборатории: $2NH_4Cl_{тв.} + Ca(OH)_2_{тв.} = CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.

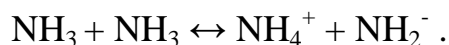
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аммиак – бесцветный газ с резким запахом, почти в два раза легче воздуха ($M = 17$ г/моль). При $-33^\circ C$ аммиак сжижается, а при $-78^\circ C$ – затвердевает. Аммиак хорошо растворим в воде: при $20^\circ C$ 1V H_2O – 700V NH_3 . Раствор аммиака в воде называют аммиачной водой или нашатырным спиртом. При кипячении растворенный аммиак улетучивается из раствора. Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами. Помимо гидратов аммиака частично образуются катионы аммония и гидроксид-ионы:



Гидроксид-ионы обуславливают слабощелочную реакцию аммиачной воды. В отличие от водородных соединений неметаллов VI, VII групп, аммиак не обладает кислотными свойствами. В аммиачной воде наибольшая часть аммиака содержится в виде молекул, равновесие смещено в сторону исходных ве-

ществ, поэтому она пахнет аммиаком. Жидкий аммиак ассоциирован, но меньше, чем вода. Его $t_{\text{кип.}} = -33^{\circ}\text{C}$, что ниже температуры кипения воды. Жидкий аммиак не проводит электрический ток, т.к. электролитическая диссоциация незначительна:



Следует отметить, что жидкий аммиак – хороший неорганический растворитель; растворяет галогениды щелочных металлов, серу и др. Кроме того, его используют в промышленности в качестве среды для получения тех металлов, которые нельзя выделить электролизом из водных растворов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важнейшим химическим свойством аммиака является его взаимодействие с кислотами с образованием солей аммония:

1. $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ – реакция присоединения по донорно-акцепторному механизму

2. $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ – аммиак горит бледным зеленоватым пламенем

3. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO}\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (t, кат. Pt) – (2) и (3) реакции окисления

4. $2\text{Al} + \text{NH}_3 = 2\text{AlN} + 3\text{H}_2\uparrow$ – реакции замещения менее характерны, однако при высоких температурах возможны

5. $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu} + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ – восстановительные свойства аммиака.

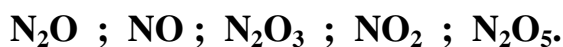
ПРИМЕНЕНИЕ

Аммиак применяют для производства азотной кислоты, важнейших азотсодержащих солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , мочевины, соды, в холодильных установках. Жидкий аммиак и насыщенные им растворы аммонийных солей используют в качестве удобрений; хлорид аммония или нашатырь – в красильном производстве, паянии, лужении, а также в гальванических элементах. При паянии хлорид аммония способствует удалению с поверхности металлов оксидных пленок:



$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{NH}_4\text{Cl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ – реакция протекает без изменения степени окисления.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА:



Первые два оксида – несолеобразующие; остальные – солеобразующие. При непосредственном соединении азота с кислородом при высоких температурах порядка 3000-4000°С ΔG_T имеет отрицательное значение только для оксида азота (II). Поэтому другие оксиды получают косвенным путем.

Оксид азота (I). Получение: $\text{NH}_4\text{NO}_3 (t) = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

Строение N_2O – линейное: $\text{O}=\text{N}^+=\text{N}^-$ или $\text{O}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$, sp – гибридизация. Бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом, малорастворим в воде. При слабом нагревании распадается, выделяя кислород. Вдыхание небольших количеств этого газа приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего в смеси с кислородом его применяют в медицине для наркоза.

Оксид азота (II). В промышленности получают каталитическим окислением аммиака:



В лаборатории:



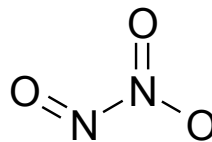
В атмосфере:

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ (3000-4000° С) – осуществляется во время грозы под действием электрических разрядов.

Строение: $[\text{N}=\text{O}]$. Вследствие повышенной кратности связи молекула NO достаточно устойчива и ее распад начинается при 500°С. Оксид азота (II) – бесцветный газ, плохо растворимый в воде. NO – химически активное соединение.

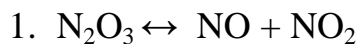
При обычных условиях окисляется кислородом воздуха:

1. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2\uparrow$ – образуется оксид азота (IV)
2. $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ – хлористый нитрозил
3. $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HNO}_2$
4. $10\text{NO} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{HNO}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

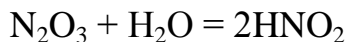


Оксид азота (III). Строение:

N_2O_3 – тёмно-синяя жидкость, при низких температурах разлагается:



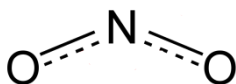
При растворении в воде образуется азотистая кислота:



2. Получение нитритов:

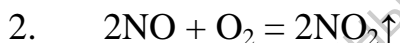
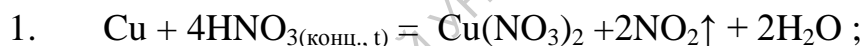


Оксид азота (IV). Строение угловое ($\angle 134^\circ$):

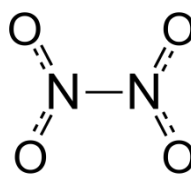


NO_2 – газ со специфическим запахом, бурого цвета, тяжелее воздуха, ядовит, раздражает дыхательные пути.

В лаборатории получают:



NO_2 подвергается димеризации: $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + Q$



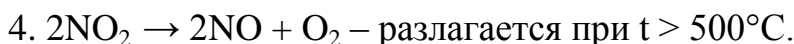
N_2O_4 – бесцветная жидкость

Реакция обратимая. При -11°C равновесие практически полностью смещено в сторону образования N_2O_4 , при 140°C – в сторону образования NO_2 .

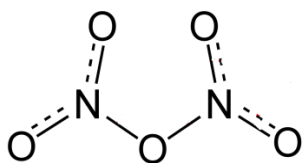
Химические свойства



3. При повышенных температурах NO_2 – энергичный окислитель: в нем горят сера, фосфор, углерод.



Оксид азота (V). Строение:

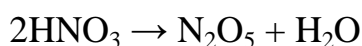


N_2O_5 – белые кристаллы, при комнатной температуре разлагаются на NO_2 и O_2 . Имеет солеобразную структуру $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$, очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются, хорошо растворим в воде с образованием азотной кислоты:

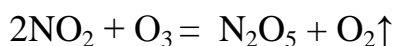


Получение

1. Обезвоживание азотной кислоты с помощью оксида фосфора (V):



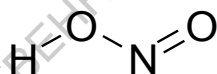
2. Окисление оксида азота (IV) озоном:



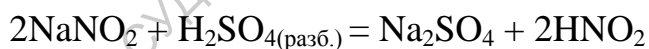
КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ АЗОТА

HNO_2 – азотистая кислота. Принадлежит к электролитам средней силы (также, как H_2SO_3), известна только в сильно разбавленных растворах.

Строение:



Получение. В лабораторных условиях:

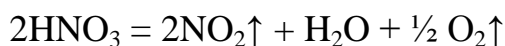


$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ – одноосновная кислота.

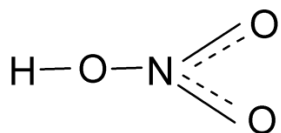
Её соли – нитриты, хорошо растворимы в воде, проявляют окислительно-восстановительную двойственность:



HNO_3 – азотная кислота. Представляет собой бесцветную жидкость с плотностью 1.51 г/мл, дымит на воздухе. При $t_{\text{кип.}} = 84^\circ\text{C}$ кислота разлагается:



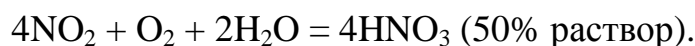
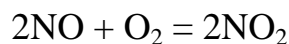
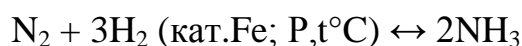
Строение:



Триоксонитрат (V) – ион NO_3^- имеет строение плоского треугольника ($\angle \text{ONO} = 120^\circ$).

Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она полностью диссоциирует: $\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$.

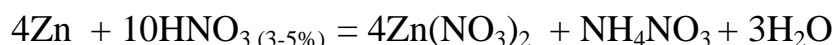
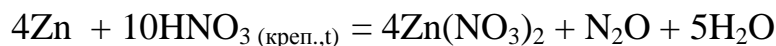
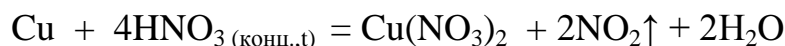
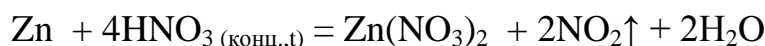
В промышленности азотную кислоту получают по схеме:

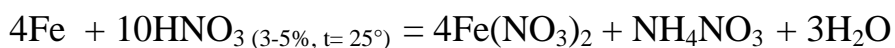


Характерным свойством азотной кислоты является её ярко выраженная окислительная способность. Многие неметаллы легко окисляются ею в соответствующие кислоты:



Азотная кислота взаимодействует почти со всеми металлами (за исключением золота, платины, иридия, тантала и родия), превращая их в нитраты, а некоторые в оксиды. Концентрированная азотная кислота на холоду пассивирует железо, алюминий, хром. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется: он окисляется, образуя воду. Кислота в зависимости от концентрации раствора и активности металла восстанавливается до различных соединений:





Вывод: с разбавлением окислительные свойства кислоты возрастают.

Соли азотной кислоты называются нитратами. Все они хорошо растворимы в воде, а при нагревании разлагаются с выделением кислорода.

ТЕРМОЛИЗ НИТРАТОВ

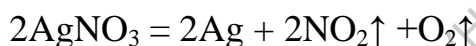
Нитраты наиболее активных металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее магния, при термолитзе переходят в нитриты (исключение $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$):



Нитраты металлов в данном ряду от магния до меди включительно при нагревании распадаются на оксид металла, оксид азота (IV) и кислород:



И, наконец, нитраты наименее активных металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов правее меди, разлагаются до свободного металла, оксида азота (IV) и кислорода:



ПРИМЕНЕНИЕ

Азотная кислота и её соли находят широкое применение в химической промышленности: в производстве азотных удобрений, взрывчатых веществ, органических красителей, для изготовления различных лаков. Нитраты калия и натрия используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений, в стекольной промышленности, в пищевой (для консервирования).

ЛЕКЦИЯ 25-26

УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Нахождение в природе

В свободном состоянии углерод встречается в виде алмаза, графита и карбина.

Литосфера содержит природные карбонаты: известняк, мрамор, мел (CaCO_3); доломит (MgCO_3 , CaCO_3); сидерит (FeCO_3).

В недрах Земли – в виде нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа.

Атмосфера – в форме углекислого газа.

Гидросфера – в растворенном состоянии во всех природных водах.

Кроме того, углерод входит в состав тканей всех живых организмов.

Таким образом, общее содержание углерода в земной коре составляет ~ 0.1%.

Углерод – элемент IV группы главной подгруппы ПС. В стационарном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. В этом состоянии углерод образует три ковалентные связи, из которых две осуществляются по обменному механизму, а третья – по донорно-акцепторному с использованием одной вакантной $2p$ -орбитали. Возбуждение атома углерода сопровождается переходом одного из $2s$ - электронов на $2p$ -орбиталь. В результате возбужденный атом углерода характеризуется четырьмя валентными электронами, что обеспечивает возможность возникновения четырех химических связей. Одинаковое число валентных электронов и валентных орбиталей обуславливают уникальные свойства данного элемента, благодаря которым существует огромное многообразие органических соединений. В соединениях углерод проявляет степени окисления от -4 до $+4$.

Аллотропные модификации углерода

Алмаз. Атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый атом углерода окружен четырьмя другими, расположенными от него в направлениях от центра тетраэдра к его вершинам (длина связи равна 1.54\AA); $\rho =$

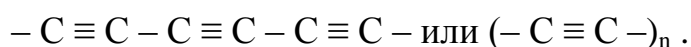
3.5г/см^3 . Это обуславливает исключительную твердость и значительную плотность алмаза.

Применение: для резки стекла, бурения горных пород и шлифования особо твердых материалов. Алмаз плохо проводит теплоту и практически не проводит электрический ток. Его образцы в чистом виде сильно преломляют свет и используются для изготовления украшений (бриллианты). Искусственные алмазы получают из графита ($t = 2500^\circ\text{C}$; $P = 50\text{-}90$ тыс. атм, катализаторы: Ni-Fe, Rh-Pd, Pt).

Графит. Темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь. Атомы углерода в кристаллах графита находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Они объединены в плоские слои, состоящие из правильных шестиугольников. В них каждый атом углерода связан с тремя соседними (длина связи равна 1.42Å). Четвертый валентный электрон каждого атома в слое остается подвижным, как в металле, что объясняет электрическую проводимость графита; $\rho = 2.2\text{г/см}^3$. Расстояние между слоями велико (3.35Å), силы взаимодействия между ними сравнительно слабы, поэтому графит легко расщепляется на тонкие чешуйки. Связь между слоями осуществляется за счет межмолекулярных сил.

Применение: для производства грифелей карандашей, электродов в промышленном электролизе. Из графита и глины изготавливают плавильные тигли в металлургии. В ядерных реакторах графит используют в качестве замедлителя нейтронов.

Карбин – мелкокристаллический порошок черного цвета. Впервые синтезирован в 60-х годах XX века, позднее был найден в природе. Кристаллы карбина состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями (sp -гибридизация):



По твердости карбин превосходит графит, но уступает алмазу. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании до 2800°C без доступа воздуха превращается в графит.

При термическом разложении углеродосодержащих веществ (каменного угля, дерева) без доступа воздуха образуется «аморфный углерод» или уголь. **Уголь** представляет собой тонкоизмельченный графит. Наиболее важными сортами угля являются кокс, древесный и костяной уголь, сажа.

Кокс применяют в металлургии при выплавки металлов из руд.

Древесный уголь используют в металлургической промышленности, кузнечном деле, для получения черного пороха. Кроме того, древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью, хорошо поглощает пары летучих жидкостей из воздуха и газовых смесей. Находит применение в противогазах, а также в качестве катализатора в некоторых химических производствах.

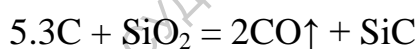
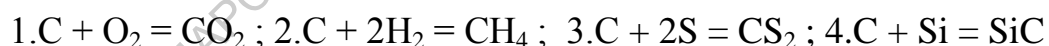
Костяной уголь обладает большой поглотительной способностью, особенно, по отношению к органическим красителям.

Сажу применяют как наполнитель в производстве резины, а также для изготовления черных красок.

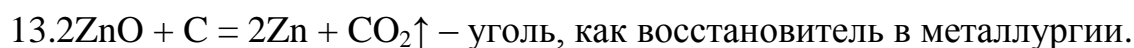
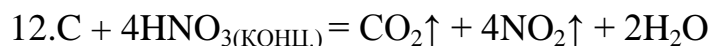
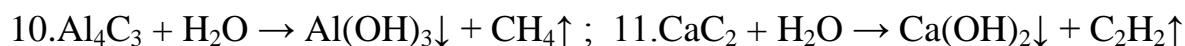
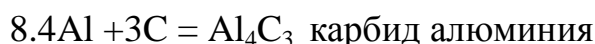
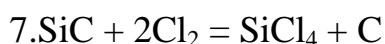
Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 12(98.89%) и 13(1.10%).

При низких температурах и уголь, и графит и, в особенности, алмаз инертны. При нагревании их активность увеличивается.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



SiC – карборунд очень твердое вещество, обычные кислоты на него не действуют, только смесь кислот (HF+HNO₃) по аналогии с кремнием.



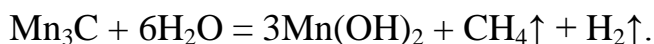
КАРБИДЫ. Не растворяются ни в одном из растворителей, по отношению к воде и кислотам делятся на две группы:

1 группа – карбиды, продуктами разложения которых являются:

а) ацетилен; карбиды – $\text{Me}_2^{+1}\text{C}_2^{-1}$, $\text{Me}^{+2}\text{C}_2^{-1}$

б) метан; карбиды – Al_4C_3 , Be_2C

в) смесь углеводородов, не содержащая C_2H_2 – карбиды подгруппы железа, марганец:



2 группа: карбиды, которые не разлагаются водой, но разрушаются щелочами:



КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

ОКСИД УГЛЕРОДА(II)

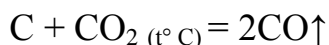
Строение молекулы



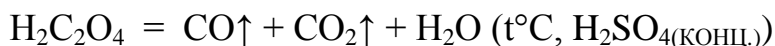
В молекуле **CO** две ковалентные связи образованы по обменному механизму, третья – по донорно-акцепторному. **CO** – бесцветный газ, конденсируется в жидкость при -192°C . Температура кристаллизации -205°C . Оксид углерода (II) очень ядовит и, особенно, опасен тем, что не имеет запаха; поэтому отравление им происходит незаметно. При этом гемоглобин крови, связанный с **CO** (карбоксигемоглобин), утрачивает способность соединяться с кислородом и быть его переносчиком в процессе кровообращения. Оксид углерода (II) в воде малорастворим и не вступает с ней в химическое взаимодействие. **CO** – несолеобразующий оксид.

ПОЛУЧЕНИЕ

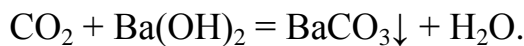
В промышленности, в том числе, и в доменном процессе:



В лабораторных условиях:



Углекислый газ удаляют при пропускании газовой смеси через раствор гидроксида бария:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ – горит голубоватым пламенем
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \text{ (t)} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ – в металлургии
3. $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$ – формиат натрия
4. Реакции индикации (обнаружения) оксида углерода (II):
 - а) $\text{CO} + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{HCl} + \text{Pd}\downarrow_{(\text{чёрн.})}$
 - б) $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{CO} = 2\text{Ag}\downarrow_{(\text{чёрн.})} + \text{CO}_2\uparrow + 4\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ фосген
7. $\text{COCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$
8. $6\text{CO} + \text{Cr} = \text{Cr}(\text{CO})_6$ – карбонил хрома

Карбонилы металлов – либо летучие жидкости, либо твердые вещества, нерастворимые в воде. Хорошо растворяются в органических растворителях, ядовиты. При нагревании распадаются на металл и оксид углерода (II). За счет электронной пары у атома углерода в молекуле оксида углерода (II) CO является лигандом в комплексных соединениях, например $\text{CuCl}\cdot\text{CO}$.

CO₂ – углекислый газ или оксид углерода (IV)



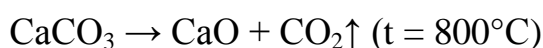
Строение молекулы: химические связи осуществляются за счет четырех электронных пар на четырех трехцентровых орбиталях, две из которых δ-типа, две другие – π -типа.

Оксид углерода (IV) – бесцветное газообразное вещество, в 1.5 раза тяжелее воздуха, поэтому его можно переливать из одного сосуда в другой. Не поддерживает горения, дыхания, сжижается при комнатной температуре под дав-

лением 6 мПа. Углекислый газ постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков; процессы дыхания, сжигание топлива). В больших количествах он выделяется из вулканических трещин и из вод минеральных источников. Жидкий оксид углерода (IV) хранят в стальных баллонах, при выливании из которых углекислый газ превращается в твердую снежоподобную массу («сухой лед»), которая, не плавясь, возгоняется при -78°C . Во всех агрегатных состояниях углекислый газ состоит из линейных неассоциированных молекул. CO_2 – кислотный оксид.

ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленности: обжиг известняка



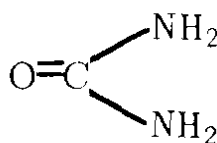
В лабораторных условиях:



В аппарате Киппа CO_2 осушают раствором H_2SO_4 (конц.).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

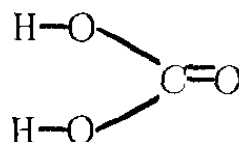
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$; $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{C}$; 4. «тушение свечей»
- $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – мочеви́на или карбамин:



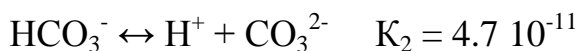
ПРИМЕНЕНИЕ

Оксид углерода (IV) используется в производстве соды, сахара, газированных напитков. В сжиженном состоянии находится в огнетушителях.

УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

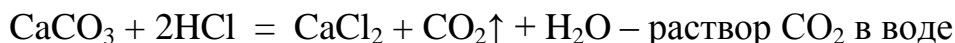


Существует только в растворе, двухосновная кислота, слабый электролит:

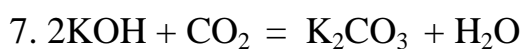
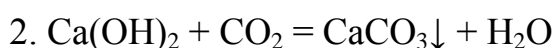


$$K_{\text{РАВН.}} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] [\text{H}_2\text{O}]$$

ПОЛУЧЕНИЕ:



Химические свойства солей угольной кислоты



ПРИМЕНЕНИЕ

Наибольшее практическое значение имеют следующие соли угольной кислоты:

карбонат натрия Na_2CO_3 – техническое название сода

углекислая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода

гидрокарбонат натрия NaHCO_3 – техническое название питьевая сода или двууглекислая сода

карбонат калия K_2CO_3 – техническое название поташ

Применяются в медицине, хлебопечении, в пищевой промышленности.

Поташ – в производстве жидкого мыла, тугоплавкого стекла.

ЛЕКЦИЯ 27-28

ОБЗОР СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Современное учение о металлах основывается на периодическом законе и Периодической системе Д.И.Менделеева. Подавляющее большинство химических элементов в ПС – металлы. Это все s-, d-, f- и часть p-элементов, которые характеризуются небольшим числом электронов на внешнем уровне атомов (от 1 до 3) и наличием достаточного количества свободных орбиталей, по которым перемещаются электроны. В группах главных подгрупп с ростом радиуса атома металлические свойства увеличиваются, а в периодах – слева направо уменьшаются.

Физические свойства металлов объясняются строением их кристаллических решеток. При объединении атомов-металлов друг с другом в кристаллическую решетку возникает металлическая связь, которая существенно отличается от ковалентной; её энергия в 10 раз меньше. Кроме того, из-за низкой энергии ионизации электроны в металлах утрачивают связь с отдельными атомами и образуют «электронный газ» – совокупность свободно передвигающихся по орбиталям, очень подвижных электронов. Это обстоятельство определяет общие свойства металлов: они хорошо проводят тепло, электрический ток, пластичны, прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку и т.д. Следует отметить, что с повышением температуры колебания атомов и ионов в кристаллической решетке усиливаются, что затрудняет перемещение электронов и в итоге приводит к уменьшению электропроводности. Лучшими проводниками среди металлов являются серебро, золото, медь, алюминий. В той же последовательности изменяется и теплопроводность. По плотности металлы подразделяются на легкие $d < 5 \text{ г/см}^3$ (литий) и тяжелые $d > 22 \text{ г/см}^3$ (осмий).

Металлы различают по твердости. Хром режет стекло. Самые мягкие металлы: калий, натрий, рубидий, цезий. По температуре плавления металлы делятся на тугоплавкие (тпл. $> 1000^\circ\text{C}$ – вольфрам) и легкоплавкие (тпл. $< 1000^\circ\text{C}$ – цезий, таллий, ртуть).

Резкое различие в температурах кипения и плавления объясняется различием прочности (энергии) химической связи между атомами в металле. Энергию связи в металлах оценивают по величине энергии атомизации металлов. Под последней понимают энергию, которую нужно затратить для распада вещества на свободные атомы. Например, $E_{\text{ат.}}(\text{цезия}) = 78 \text{ кДж/моль}$; $E_{\text{ат.}}(\text{вольфрама}) = 836 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, чем больше по величине энергия атомизации, тем выше температура плавления.

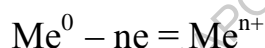
Выше было отмечено, что на внешнем энергетическом уровне у металлов находятся от 1 до 3 электронов, которые они способны отдавать, превращаясь в положительно заряженные ионы. Рассмотрим свойства металлов.

Качественное обнаружение соединений щелочных и щелочноземельных металлов (по окраске цвета пламени):

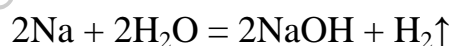
Li – карминово-красный	Ca – ярко-оранжевый
Na – желто-оранжевый	Ba – бледно-зеленый
K – фиолетовый	Sr – красный
Rb – розово-сиреневый	

Химические свойства металлов

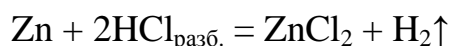
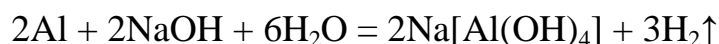
Металлы являются восстановителями – это их главное химическое свойство:



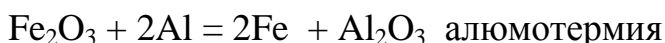
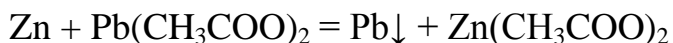
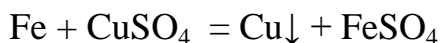
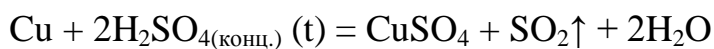
Взаимодействие металлов с простыми веществами изложено в предыдущих лекциях. Реакции со сложными веществами: водой, щелочами, кислотами (разбавленными и концентрированными), солями и оксидами приведены ниже.



(K)

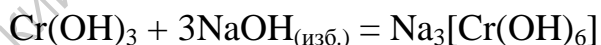
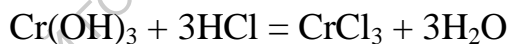
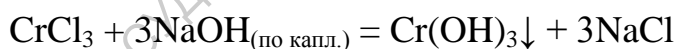


Низкая активность меди объясняется её более высокой энергией атомизации, т.е. большей прочностью химической связи в кристалле меди. Поэтому медь нерастворима в разбавленных кислотах.

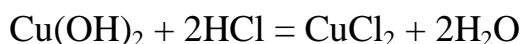
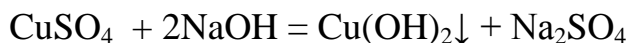


При рассмотрении общих свойств металлов, становится очевидно, что металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после атома **H**, в природе встречаются как в свободном состоянии, так и в виде соединений. Левее атома **H** – располагаются активные металлы. Они легко окисляются и в природе встречаются только в виде соединений.

Катионы типичных металлов входят в состав соединений со сложными анионами, в частности, гидроксидов. Растворимые в воде гидроксиды называются щелочами (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Металлы главных подгрупп, образующие диагональ амфотерности в периодической системе, **Be-Al-Ge-Sb-Po**, а также примыкающие к ним металлы, не проявляют типично металлических свойств. Подобное химическое поведение характерно и для большинства d-элементов, например, хром, цинк. Их гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства:



Получение и свойства нерастворимого в воде основания:



Гидроксид меди проявляет слабую кислотную функцию:



Получение металлов

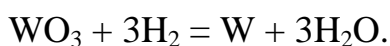
Поскольку металлы в соединениях находятся в окисленном состоянии, то их получение в свободном состоянии сводится к процессу восстановления. Данный процесс можно осуществить химическим и электрохимическим путем. При химическом восстановлении в качестве восстановителя чаще всего применяют уголь, оксид углерода (II), водород, активные металлы.

1 способ – пирометаллургический:

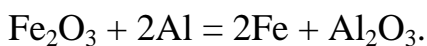
С помощью CO получают цветные металлы: цинк, олово, свинец и др.:



Водород используют для получения вольфрама, меди, никеля:



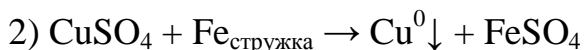
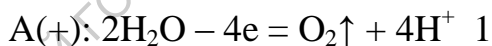
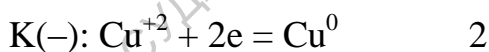
Металлотермия – применение, в качестве восстановителей, активных металлов (Al, Ca, Mg):



2 способ – гидрометаллургический.

Полезные компоненты руды переводят в раствор, а затем нужный металл получают либо электролизом, либо с помощью специальной обработки. Например, медные руды растворяют в серной кислоте, получают раствор сульфата меди, а далее:

1) электролиз



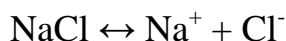
3 способ – электролиз расплавов и растворов солей.

Процессы в расплавленных электролитах – наиболее простой случай электролиза. При пропускании через расплав хлорида натрия электрического тока ионы Na^+ у катода присоединяют электроны и восстанавливаются до ато-

мов натрия. Ионы Cl^- у анода отдают электроны и окисляются до атомов хлора. Затем атомы натрия и хлора образуют молекулу:

Пример 1

Схема электролиза расплава NaCl



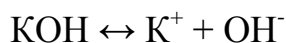
$\text{K}(-)$: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}^0$ 2 – процесс восстановления

$\text{A}(+)$: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2^0$ 1 – процесс окисления



Пример 2

Схема электролиза расплава KOH :



$\text{K}(-)$: $\text{K}^+ + e = \text{K}^0$ 4 – процесс восстановления

$\text{A}(+)$: $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 1 – процесс окисления

$4\text{K}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow (\text{электролиз}) 4\text{K}^0 + \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ – ионное уравнение

$4\text{KOH} \rightarrow (\text{электролиз}) 4\text{K}^0 + \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ – молекулярное уравнение.

Более сложные процессы протекают при электролизе водных растворов электролитов, поскольку в этих процессах принимает участие вода. Последовательность, в которой происходит разряд ионов на катоде из растворов солей, определяется рядом стандартных электродных потенциалов. В этом ряду металлы располагаются в ряд по нарастанию алгебраической величины их электродных потенциалов. Чем левее находится металл в ряду стандартных потенциалов, тем труднее его ион разряжается при электролизе. При этом возможны три случая:

а) Катионы металлов, имеющих стандартный потенциал больший, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

б) Катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды.

в) Катионы металлов, имеющих стандартный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al^{3+} до H), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды. На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов бескислородсодержащих кислот и их солей (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) или молекул воды. При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), а также фторидов на аноде происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.

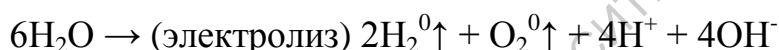
Пример 3

Схема электролиза водного раствора MgSO_4



К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2^0\uparrow + 2\text{OH}^-$ 2 – процесс восстановления

А(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2^0\uparrow$ 1 – процесс окисления



Учитывая, что $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$



Пример 4

Схема электролиза водного раствора CaCl_2



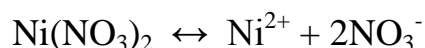
К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2^0\uparrow + 2\text{OH}^-$ 1 – процесс восстановления

А(+): $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2^0\uparrow$ 1 – процесс окисл



Пример 5

Схема электролиза водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$



К(-): $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}^0$

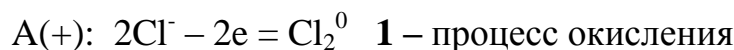
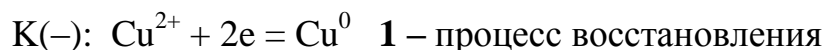
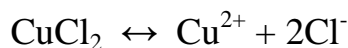
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2^0\uparrow + 2\text{OH}^-$ 1 – процессы восстановления

А(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2^0\uparrow$ 1 – процесс окисления



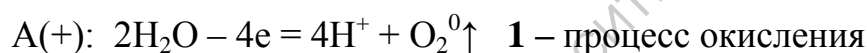
Пример 6

Схема электролиза водного раствора CuCl_2



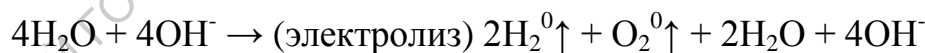
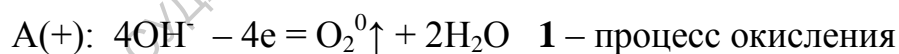
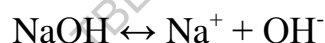
Пример 7

Схема электролиза водного раствора CuSO_4



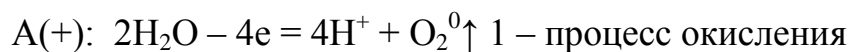
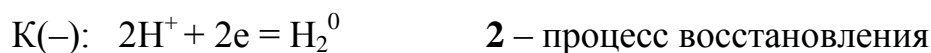
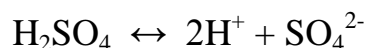
Пример 8

Схема электролиза водного раствора NaOH



Пример 9

Схема электролиза водного раствора H_2SO_4



Коррозия металлов – процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды!

По механизму различают два типа коррозии:

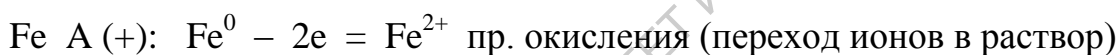
1. **Химическая** – без возникновения электрического тока в системе.

Окисление происходит кислородом, растворенным в воде. Процесс ОВР самопроизвольный:

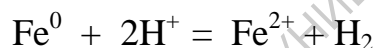


2. **Электрохимическая** коррозия – приносит наибольший вред, т.к. наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

Пример: коррозия железа в контакте с медью в растворе электролита – соляной кислоты. При этом возникает гальванический элемент:

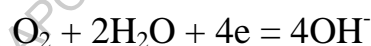


$\text{Cu K (-): } 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2^0 \text{ пр. восстановления (ионы } \text{H}^+ \text{ движутся к катоду):}$



Это случай водородной деполяризации.

Однако на катоде может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация. Такой процесс протекает либо в щелочной, либо в нейтральной среде. Ионы железа свяжутся с гидроксид-ионами:

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$, а затем $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ – образуется ржавчина $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Факторы, влияющие на коррозию:

- 1) среда (рН раствора)
- 2) температура
- 3) образование защитных пленок на поверхности металлов (процесс пассивации):

а) процесс окисления кислородом воздуха (Fe_2O_3 , Al_2O_3)

б) действие концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3).

Потери железа от коррозии составляет 10% от выплавки.

Защита от коррозии:

1) а) защитные поверхностные покрытия металлов – оцинкованное железо, покрытие никелем, хромом

б) масляная краска

2) а) протекторная защита (в морской воде протекторами служат Mg, Al, Zn)

б) электрозащита

3) введение в среду ингибиторов (замедлители коррозии).

ЛЕКЦИЯ 29-30

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

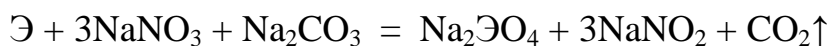
Общая характеристика положения в ПС элементов VI группы, побочной подгруппы хрома, молибдена, вольфрама

В природе хром встречается в виде соединений в различных минералах. Наиболее распространен хромит или хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Вторая по значимости руда хрома – крекоит PbCrO_4 . Массовое содержание хрома в земной коре составляет 0,35%. Молибден встречается в виде сульфида MoS_2 ; вольфрам – в виде солей $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ – вольфрамиты и CaWO_4 – шеелит. Кроме того, хром обнаружен на Солнце, в составе звезд и метеоритов. Его месторождения Урал, Казахстан. Элементы Cr, Mo, W располагаются в середине d-рядов. В электронной конфигурации элемента хрома наблюдается проскок одного электрона с ns-подуровня на (n-d)-подуровень. По величине ОЭО (1.6) хром относится к малоактивным элементам. Поэтому для химии хрома и его аналогов не характерно образование ионных соединений даже с сильно электроотрицательными элементами. Напротив, следует ожидать большого разнообразия интерметаллических соединений – соединение двух или нескольких металлов. Хром самый твердый из этой тройки металлов. Металлы Cr, Mo, W устойчивы по отношению к воздуху и воде. При обычных условиях взаимодействуют только с фтором. Взаимодействие с водородом отсутствует. По ряду Cr-Mo-W уменьшается химическая активность металлов. Наглядно это наблюдается по отношению к кислотам:

Хром растворим в разбавленных соляной, серной кислотах;

Молибден растворим только в горячей крепкой серной кислоте, медленно – в азотной, хорошо в царской водке и смеси плавиковой и азотной кислот.

Вольфрам – в смеси плавиковой и азотной кислот. Для перевода в растворимое состояние рассматриваемые металлы сплавляют с селитрой:



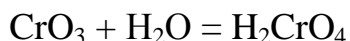
Валентность Cr, Mo, W различна и достигает величины, равной 6.

ОКСИДЫ И КИСЛОТЫ

ЭО_3 . Оксиды молибдена и вольфрама MoO_3 , WO_3 образуются при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, тугоплавки.

CrO_3 получают косвенным путем: $4\text{CrO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2\uparrow$ (до 1000°C).

Растворимость в воде. Оксид хрома (VI) хорошо растворим в воде с образованием хромовой кислоты:



Оксиды молибдена и вольфрама (MoO_3 , WO_3) в воде не растворимы, однако растворяются в щелочах с образованием солей соответствующих кислот: молибденовой и вольфрамовой $\text{H}_2\text{ЭО}_4$. При нагревании кислоты разлагаются: $\text{H}_2\text{ЭО}_4 \rightarrow \text{ЭО}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

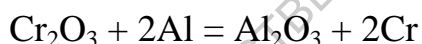
По ряду кислот $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$ их сила уменьшается; большинство солей данных кислот незначительно растворимо в воде.

ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМА

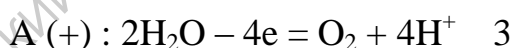
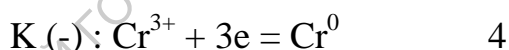
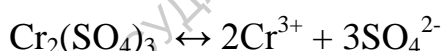
1) **карботермический метод** – восстановление хромистого железняка углем:

$\text{Fe}(\text{CrO}_2) + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + \text{CO}$ – образуется феррохром, в котором содержание хрома составляет ~ 60%

2) **алюмотермический метод** – получают наиболее чистый хром:



3) **электролиз** водных растворов соединений хрома:



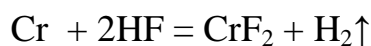
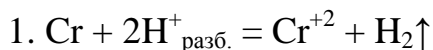
Физические свойства

Хром – серебристо-белый металл, температура плавления составляет 1890°C , плотность равна 7.2 г/см^3 , самый твердый из металлов.

Химические свойства

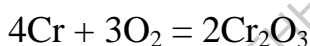
Хром – элемент VI группы побочной подгруппы IV периода ПС, d-элемент. В электронной конфигурации атома по второму правилу Хунда наблюдается пропуск одного электрона с 4s- на 3d-подуровень. В структуре внешнего и предвнешнего энергетических уровней атома хрома содержится шесть электронов ($3d^5 4s^1$). В соединениях хром может проявлять различные степени окисления от +1 до +6; из них наиболее устойчивы +3 и +6. В электрохимическом ряду напряжений хром располагается между цинком и железом.

При обычных условиях хром устойчив к воде, воздуху (покрыт оксидной пленкой Cr_2O_3). Взаимодействие с разбавленными кислотами приводит к образованию солей двухвалентного хрома:

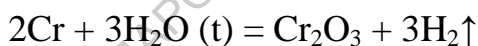


Концентрированные кислоты H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют хром на холоду. Процесс пассивации – образование на поверхности металла оксидной пленки, не растворимой в концентрированных кислотах.

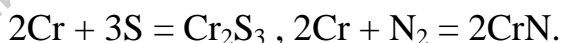
2. При высоких температурах хром горит в кислороде:



3. Раскаленный хром взаимодействует с парами воды:

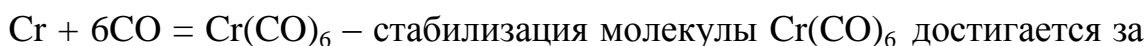


4. Взаимодействие с неметаллами:



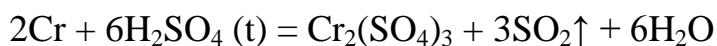
5. С большинством металлов хром образует твердые растворы.

6. Получение карбонила хрома:

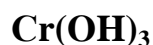
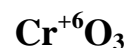
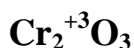
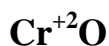


– стабилизация молекулы $Cr(CO)_6$ достигается за счет π – дативного взаимодействия $Cr \rightarrow CO$, в котором принимают участие 3d-электронные пары атома хрома и свободные π^* - орбитали молекул CO.

7. Взаимодействие с концентрированными кислотами при нагревании приводит к образованию солей трехвалентного хрома:



Кислородные соединения хрома



основной характер

амфотерный

кислотный

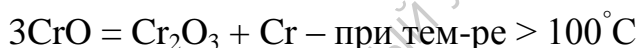
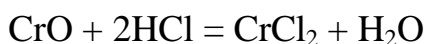
С увеличением степени окисления основные свойства соединений хрома убывают, а кислотные возрастают.

Соединения хрома со степенью окисления +2

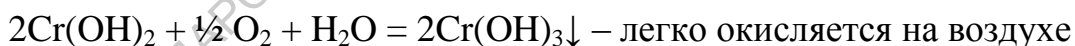
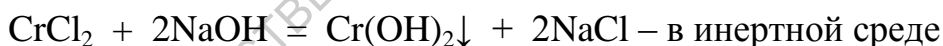
CrO и Cr(OH)₂ – оксид и гидроксид хрома (II).

CrO – пирофорный порошок черного цвета и Cr(OH)₂ – вещество желтого цвета проявляют основные свойства.

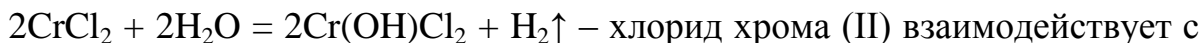
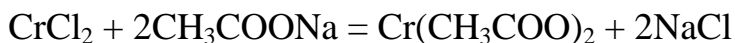
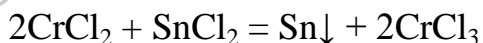
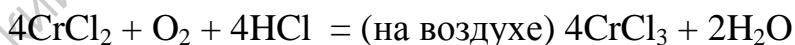
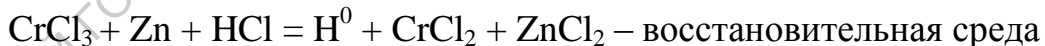
Получение CrO



Получение Cr(OH)₂



Получение и восстановительные свойства соединений хрома (II)



водой подобно активным металлам.

Соединения хрома со степенью окисления +3

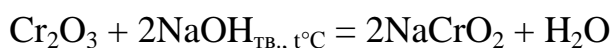
Cr₂O₃ и Cr(OH)₃ – оксид и гидроксид хрома (III).

Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – вещества соответственно темно-зеленого и серо-зеленого цвета, проявляют амфотерные свойства.

Получение Cr_2O_3

- $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{высокая } t^\circ\text{C}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

Cr_2O_3 сплавляется со щелочами, оксидами 2^x -валентных металлов, силикатами, карбонатами с образованием солей анионного типа – хромитов:



NaCrO_2 – соль метахромистой к-ты HCrO_2 .

Получение хроматов:



Применение

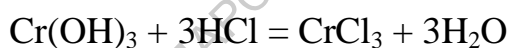
Оксид хрома (III) служит для окраски стекла, фарфора в зеленый цвет; входит в состав полирующих средств (паста Гойя); используется для приготовления клеевой и масляной красок.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ – студнеобразный осадок серо-синего цвета.

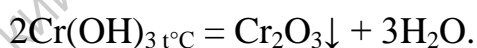
Получение и свойства $\text{Cr}(\text{OH})_3$



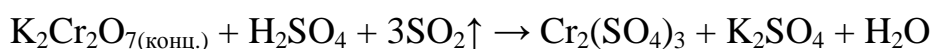
Амфотерные свойства гидроксида хрома (III):



Процесс термолиза:



Из солей трехвалентного хрома катионного типа самой распространенной является двойная соль хрома и калия хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – сине-фиолетовые кристаллы. В промышленности получают:



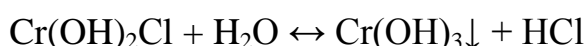
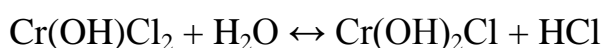
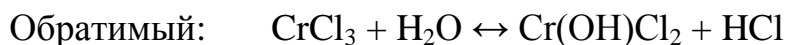
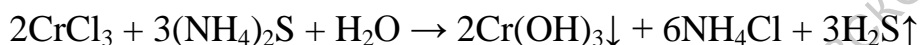
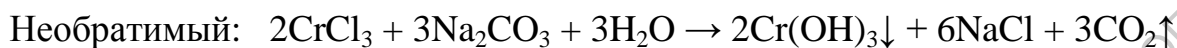
Квасцы применяют для дубления кож, в текстильной промышленности используют при крашении тканей в качестве протравы.

Восстановительные свойства соединений хрома (III)



Вывод: восстановительные свойства соединения трехвалентного хрома проявляются в щелочной среде.

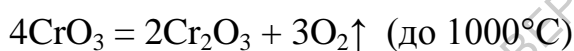
Гидролиз солей хрома (III)



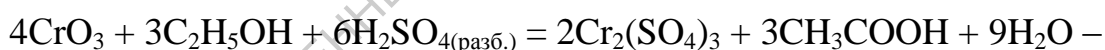
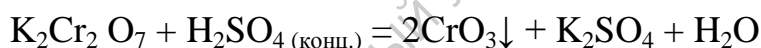
Соединения хрома со степенью окисления +6

CrO₃ – оксид хрома (VI) вещество темно-красного цвета. При $t > 250^\circ\text{C}$ разлагается, является сильным окислителем:

$4\text{CrO}_3 + 3\text{S} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2\uparrow$ – кроме серы, окисляет иод, фосфор, углерод.



Получение CrO₃



проба на алкоголь

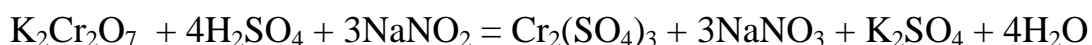
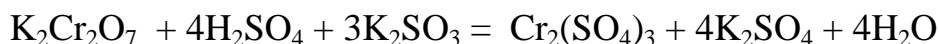
CrO₃ – кислотный оксид, легко растворяется в воде с образованием **хромовых кислот**:

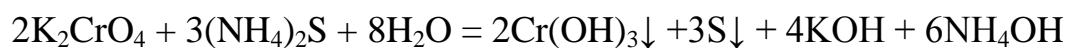
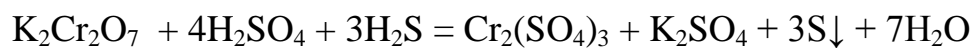
$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$ и $2\text{CrO}_3 \text{ (изб.)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – существуют только в растворах.

Ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращаются друг в друга при изменении концентрации ионов водорода по схемам уравнений реакций:

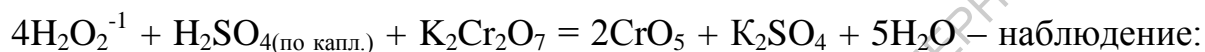
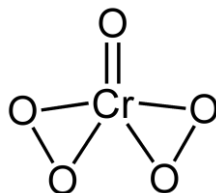


Соли хромовых кислот **хроматы** и **бихроматы** устойчивы, являются сильными окислителями в кислой среде:

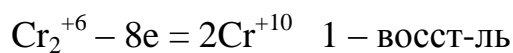




Для хрома известны разнообразные **пероксо-комплексы**, например CrO_5 , который можно получить по следующей схеме – реакция открытия хрома:



синяя окраска эфирного слоя.



Следует отметить, что CrO_5 более устойчив в эфирном слое, нежели в водном.

ЛЕКЦИЯ 31-32

МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика положения в ПС элементов VII группы побочной подгруппы марганца, технеция, рения

В ряду простых веществ Mn-Tc-Re возрастают теплоты возгонки (атомизации), температуры плавления и кипения, что объясняется усилением доли ковалентной связи в соединениях этих элементов за счет (n-1)d-орбиталей. Марганец в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до водорода, а технеций и рений – после него. Поэтому в ряду этих металлов химическая активность простых веществ уменьшается.

Электронное строение марганца $Mn1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$. Имея в наружном энергетическом уровне два электрона, марганец не способен к присоединению электронов. В отличие от галогенов – элементов главной подгруппы, он не образует водородных соединений. Однако высшие кислородные соединения марганца до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов. В природе существует один устойчивый изотоп марганца. Относится к довольно распространенным элементам и составляет по массе 0.1% от массы земной коры.

В природе встречаются следующие соединения марганца: пиролюзит MnO_2 , манганит $MnOOH$, карбонат марганца $MnCO_3$ и минерал $3MnO_2 \cdot MnSiO_3$.

По запасам марганца Россия занимает первое место в мире.

Для марганца характерны степени окисления от +2 до +7. Наиболее устойчивы соединения в степени окисления +2, +4, +7. Типичные координационные числа в соединениях марганца равны 6 и 4. С ростом степени окисления марганца в соединениях возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, усиливается кислотный характер соединений. Для химии марганца характерны ОВР. Кислая среда способствует образованию катионных комплексов (Mn^{+2}), сильнощелочная среда – анионных (MnO_2^{2-}), а нейтральная среда – производных марганца в степени окисления +4, чаще MnO_2 .

Получение марганца

1) **карботермический метод:**

$\text{MnO}_2 + 2\text{C} = \text{Mn} + 2\text{CO}\uparrow$ – восстановитель уголь, кремний, реже алюминий

2) **алюмотермический метод:**



4) электролиз водного раствора MnSO_4 .

Физические свойства

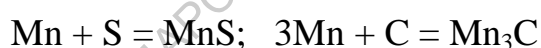
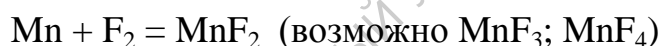
Серебристо-белый металл, плотность 7.44г/см^3 , температура плавления 1245°C ; устойчивый на воздухе, благодаря образованию оксидной пленке Mn_2O_3 . Получаемый в промышленности марганец хрупок. Очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать.

Химические свойства марганца



2. Марганец поглощает водород с образованием твердых растворов.

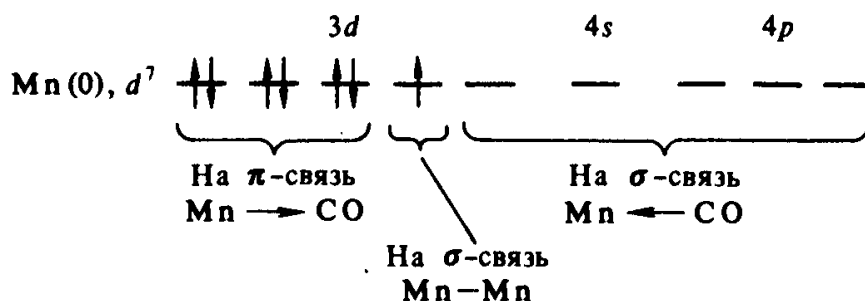
3. Взаимодействует с галогенами, азотом, фосфором, серой, углеродом:



Марганец взаимодействует с водой при комнатной температуре очень медленно, при нагревании быстрее. С растворами разбавленных соляной и азотной кислот, а также с горячей серной марганец образует катионные соли Mn^{2+} . В ряду стандартных электродных потенциалов марганец располагается перед цинком.

4. $2\text{Mn} + 10\text{CO} = \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – золотисто-желтые кристаллы, ядовиты; здесь у марганца проявляется степень окисления 0. Она характерна в соединениях (в частности карбонилах) с σ -донорными и π -акцепторными лигандами. Карбонилы диамагнитны, следовательно, атомам марганца и его аналогам в степени окисления 0 можно приписать электронную конфигурацию d^7 . **Химическая связь**

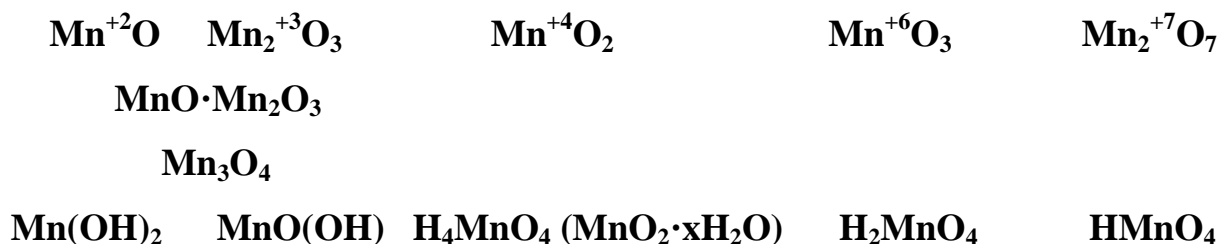
Mn – CO в карбонилах включает два типа связи: σ - и π - связи. Образование $Mn_2(CO)_{10}$ можно объяснить следующим образом:



Атом марганца за счет пяти свободных $3d$ - , $4s$ - , $4p$ - орбиталей присоединяет пять молекул CO по донорно-акцепторному механизму. При этом образуется радикал $Mn(CO)_5$. Устойчивость связи $Mn-CO$ повышается за счет дативного π -взаимодействия $Mn \rightarrow CO$, в котором принимают участие $3d$ -электронные пары атома Mn и π^* -орбитали молекул CO . σ -связь $Mn-Mn$ возникает за счет непарных электронов атомов марганца; поэтому радикалы $Mn(CO)_5$ объединяются в молекулу $Mn_2(CO)_{10}$.

Применение. В промышленности марганец используют для раскисления стали, т.е. удаление из неё кислорода и серы. Кроме того, марганец – компонент цветных сплавов; придает изделиям твердость, устойчивость к коррозии. Карбонилы марганца используют для получения порошка металла и в дальнейшем для нанесения покрытий.

Кислородные соединения марганца



основной характер

амфотерный

кислотный

Как и в химии хрома, с увеличением степени окисления основные свойства соединений марганца убывают, а кислотные – возрастают.

Соединения марганца в степени окисления +2

MnO – оксид марганца (II). Твердое вещество серо-зеленого цвета, в воде нерастворимо.

Получение

$MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2 \uparrow$ – инертная среда, температура

$MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O$

Проявляет свойства основных оксидов.

Mn(OH)₂ – гидроксид марганца (II).

Получение

$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$ – осадок белого цвета

$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnO(OH) + 2H_2O$ – на воздухе быстро окисляется

$4MnO(OH) + O_2 = 4MnO_2 \downarrow + 2H_2O$ или $MnO_2 \cdot xH_2O$ – бурый осадок

Химические свойства

$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$

$Mn(OH)_2 + 4NaOH_{конц.} = Na_4[Mn(OH)_6]$ – слабая кислотная функция

Восстановительные свойства соединений марганца в степени окисления +2

1. $Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = MnO_2 \downarrow + 2NaBr + 2H_2O$

2. $2MnSO_4 + 5PbO_2 + 3H_2SO_{4\text{ разб.}} = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O$

3. $5(NH_4)_2S_2O_8 + 2HNO_3 + 3MnSO_{4(1-2\text{ капл.})} + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + Mn(NO_3)_2 + 8H_2SO_4$

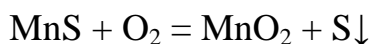
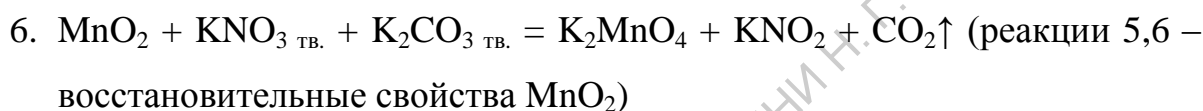
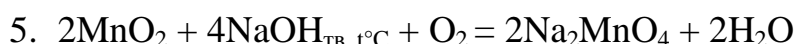
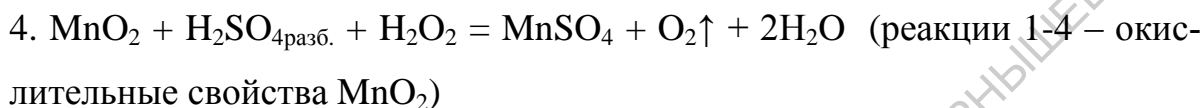
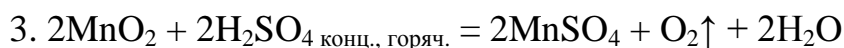
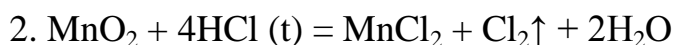
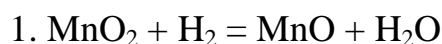
4. $2HMnO_4 + 3MnSO_{4\text{ изб.}} + 2H_2O = 5MnO_2 \downarrow + 3H_2SO_4$

Соединения марганца в степени окисления +4

MnO₂ – оксид марганца (IV). Нестехиометрическое соединение, кристаллы темно-коричневого цвета, в воде не растворим, амфотерен, основные и кислотные свойства выражены слабо.

H₄MnO₄ – марганцоватистая кислота. Существует в виде $MnO_2 \cdot xH_2O$.

Соли – манганиты.

Получение**Химические свойства**

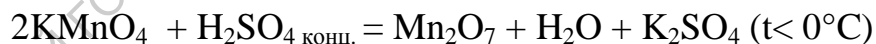
Применение. Оксид марганца (IV) – исходный продукт для получения всех остальных соединений марганца, его используют как катализатор, дешевый окислитель, поскольку является природным минералом.

Соединения марганца в степени окисления +3, +4, +5 в водных растворах обычно неустойчивы.

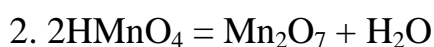
Соединения марганца в степени окисления +6 и +7

MnO₃ – оксид марганца (VI). В свободном состоянии не выделен.

Mn₂O₇ – оксид марганца (VII). Зелено-бурая маслянистая жидкость, сильнейший окислитель, взрывается при слабом ударе или нагревании.

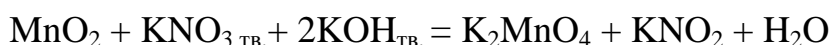
Получение**КИСЛОТЫ**

H₂MnO₄ – марганцоватая (соли – манганаты) и **HMnO₄** – марганцовая (соли – перманганаты) нестойкие, при получении мгновенно разлагаются:



Рассмотрим соли этих кислот: манганаты и перманганаты.

МАНГАНАТЫ получают сплавлением:



В водном растворе манганаты имеют ярко-зеленый цвет, устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворах – диспропорционируют:



Химические свойства

$\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t=80^\circ\text{C}} 4\text{CO}_2\uparrow + \text{MnC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ – окислительные свойства

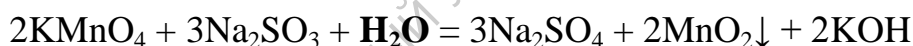


ПЕРМАНГНАТЫ в кристаллическом состоянии черные вещества, растворы окрашены в красно-фиолетовый цвет.

Реакция разложения:



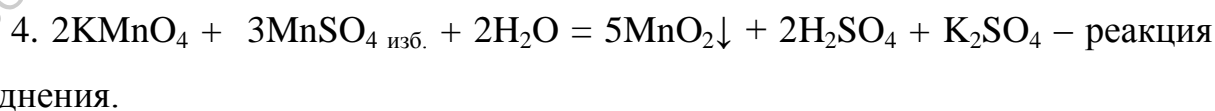
Перманганаты являются сильнейшими окислителями, в зависимости от среды восстанавливаются до иона Mn^{+2} (кислая среда); MnO_2 (нейтральная) и манганат-иона MnO_4^{2-} (щелочная):



Окислительные свойства KMnO_4 :



2. $\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{MnO} + 5\text{O}$; $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$ – воспламенение спирта, т.к. образующийся озон выступает в роли окислителя



ЛЕКЦИЯ 33-34

ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика положения в ПС элементов триады:

железо, кобальт, никель

	Степень окисления		
Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	+2	+3	+6
Co $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	+2	+3	
Ni $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	+2		

У кобальта и никеля растет количество электронов на 3d-подуровне против устойчивой конфигурации ($3d^5$) и, следовательно, уменьшается число образуемых связей. Рост заряда ядра (усиление притяжения электронов) вызывает стабилизацию степени окисления +2 при переходе от железа к никелю, поэтому степень окисления +3 для кобальта и, особенно, для никеля менее характерна, чем для железа. Процессы окисления гидроксидов этих металлов:



$\text{Co}(\text{OH})_2$ окисляется медленно, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – только сильными окислителями:



Различна и окраска гидроксидов:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – бесцветный раствор, $\text{Co}(\text{OH})_2$ – розовый, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зеленый.

В ряду Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} вследствие d-сжатия радиус ионов уменьшается, ослабевают основные свойства гидроксидов, уменьшаются восстановительные свойства, возрастает устойчивость к комплексообразованию:

1. В водных растворах этих металлов существуют гидратные комплексы состава $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2+}$.

2. Взаимодействие с раствором аммиака:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – не взаимодействует

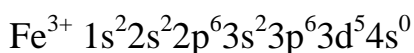
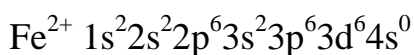
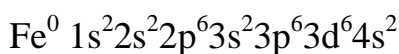


В ряду Fe^{3+} - Co^{3+} - Ni^{3+} у гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – $\text{Co}(\text{OH})_3$ – $\text{Ni}(\text{OH})_3$ происходит уменьшение амфотерных свойств.

ЖЕЛЕЗО

В природе существует 4 стабильных изотопа железа с массовыми числами 54, 56, 57 и 58. Массовое содержание железа в земной коре составляет 4.65%. Это магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 и пирит FeS_2 . Железо входит в состав гемоглобина крови.

Железо – d-элемент VIII группы побочной подгруппы:

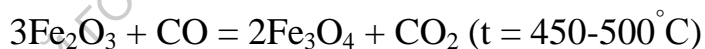


Физические свойства железа

Серебристо-белый пластичный металл, температура плавления равна 1535°C ; температура кипения 2750°C ; плотность составляет 7.87г/см^3 . Железо металл умеренной химической активности $\varphi(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0) = -0.447\text{В}$. Неограниченно растворяет металлы, например: Al, Cu, Mn, Ni, Co, Ti и другие. С углеродом образует твердые растворы – цементит Fe_3C . Различают мягкое железо ($< 0.2\% \text{C}$); сталь ($0.2\text{--}1.7\% \text{C}$); чугун ($1.7\text{--}5\% \text{C, Si, Mn, P, S, Fe}_3\text{C}$).

Получение железа

1. Доменный процесс – восстановление красного железняка:



2. Электролиз водных растворов или расплавов солей

3. Разложение карбониллов железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 300°C

4. Зонная плавка – получение особо чистого железа.

Железо подвергается коррозии: на поверхности лежит слой Fe_3O_4 , затем Fe_2O_3 . Ржавчина содержит гидроксиды, в основном, $\text{FeO}(\text{OH})$. Как правило,

коррозию вызывают примеси в железе. Особо чистое железо коррозии не подвергается.

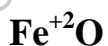
Химические свойства железа

1. $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на воздухе – Fe_3O_4)
2. $2\text{Fe} + 3\text{Г}_2 = 2\text{FeГ}_3$ (где Г_2 – $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$)
3. $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$
4. $4\text{Fe} + \text{N}_2 = 2\text{Fe}_2\text{N}$ – твердые растворы
5. $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = \text{F}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$
6. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}\downarrow$
7. $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$ – карбонил железа токсичен и огнеопасен
8. $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$ – цементит
9. $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+_{\text{разб.}} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
10. Взаимодействие с кислотами-окислителями:
 - а) $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц. } t^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
 - б) $\text{Fe} + 6\text{HNO}_{3 \text{ конц. } t^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Fe} + 4\text{HNO}_{3 \text{ креп. } t^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $4\text{Fe} + 10\text{HNO}_{3(3-5\%, t=25^\circ\text{C})} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

На холоду концентрированные растворы H_2SO_4 и HNO_3 кислот пассивируют железо.

11. $4\text{Fe} + 4\text{NaOH}_{\text{конц. р-р } t^\circ\text{C}} + 3\text{O}_2 = 4\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – образуется феррит натрия, соль несуществующей железистой кислоты HFeO_2 .

Кислородные соединения железа

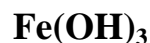
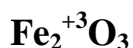


амфотерный характер

с преобладанием

основных свойств

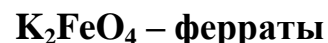
Fe_3O_4 можно представить как $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$



слабые амфотерные

свойства

(как $\text{Al}(\text{OH})_3$)



Соединения железа в степени окисления +2

FeO – оксид железа (II). Вещество черного цвета, в воде не растворимо. Растворяется в растворах кислот, щелочей, легко окисляется, пирофорен.

Получение

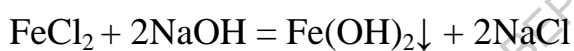


Химические свойства

- $\text{FeO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $4\text{FeO} + 4\text{NaOH}_{\text{p-p}} + \text{O}_2 = 4\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeO} + 4\text{NaOH}_{400-500^\circ\text{C}} = \text{Na}_4\text{FeO}_3_{\text{красн.цв.}} + 2\text{H}_2\text{O}$
триоксоферрат (II) натрия

Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II). При получении в инертной атмосфере вещество бледно-зеленого цвета, на воздухе быстро окисляется, изменяя цвет на бурый.

Получение



$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ – на воздухе из раствора осаждается $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Химические свойства

- $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ – при $t = 200^\circ\text{C}$ в атмосфере азота
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{\text{конц. (атм. азота)}} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]\downarrow$ тетрагидроферрат (II) натрия, реакция идет незначительно, т.к. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ проявляет слабую кислотную функцию

Восстановительные свойства соединений двухвалентного железа

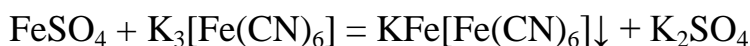
- $2\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HBr}$
- $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$ качественная реакция на ион Fe^{3+}
- $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 + 4\text{HNO}_3_{\text{конц.}} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Гидролиз солей двухвалентного железа





Качественная реакция на соединения двухвалентного железа



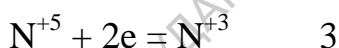
красная кровяная турнбулева синь
соль

Соединения железа в степени окисления +3

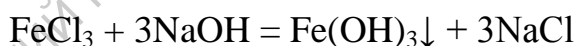
Fe₂O₃ – оксид железа (III). Устойчивая α-форма – гематит, цвет от темно-красного до черно-фиолетового, хорошо растворим в соляной, серной кислотах, менее растворим в азотной кислоте; сплавляется со щелочами, карбонатами. Применяется в промышленности как коричневая краска – железный сурик.

Химические свойства

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}_{\text{сплав-е, } 600^\circ\text{C}} = 2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{сплавл.}} = 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$
5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MeO}_{\text{сплавл.}} = \text{MeFe}_2\text{O}_4$, где Me – Cu, Mn, Ni, Zn
6. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2_{1000^\circ\text{C}} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}$ – особо чистое железо
7. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}_{\text{t}^\circ\text{C}} = 2\text{FeS} + \text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} (\text{сплавление}) = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Получение Fe(OH)₃



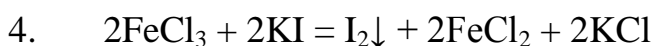
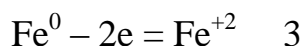
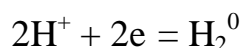
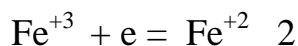
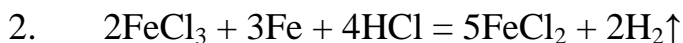
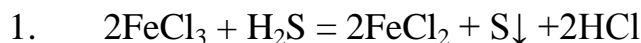
красно-бурый

Химические свойства

1. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ – 1,2 реакции – амфотерные свойства Fe(OH)₃
3. $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ термолиз

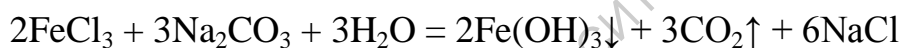
4. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}_{\text{сплавл.}} = \text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – при сплавлении со щелочами, основными оксидами образуются соли железистой кислоты HFeO_2 , не выделенной в свободном состоянии.

Окислительные свойства соединений трехвалентного железа

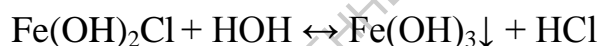
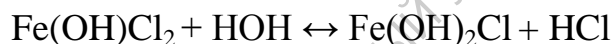
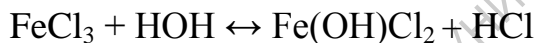


Гидролиз солей трехвалентного железа

Необратимый:

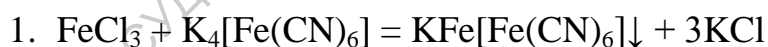


Обратимый:

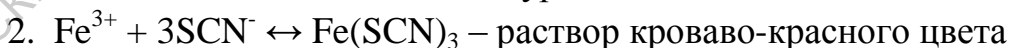


$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – красно-бурый осадок

Качественные реакции на соединения трехвалентного железа

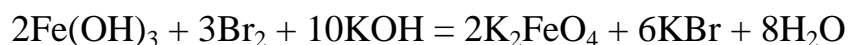


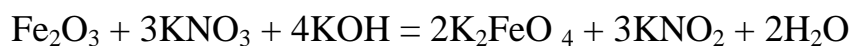
желтая кровяная берлинская
соль лазурь



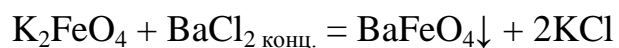
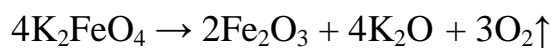
Соединения железа в степени окисления +6

Это соли несуществующей железной кислоты (H_2FeO_4) – ферраты красно-фиолетого цвета. Их получают при окислении соединений трехвалентного железа в щелочной среде сильными окислителями:



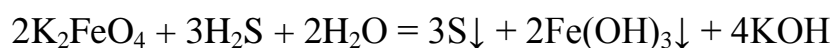


Ферраты – сильнейшие окислители, более сильные, чем перманганат калия. При нагревании (120-200°C) разлагаются:



сливовый цвет

Окислительные свойства ферратов



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник: Ахметов Н.С. 7-е изд., испр. М.: Высшая школа, Академия, 2006.
2. Общая химия [Текст]: учебник: Глинка Н.Л. Л.: Химия, 2014.
3. Неорганическая химия [Текст]: учебник: 1,2 т./ А.А. Дроздов и др./ под ред. Ю.Д.Третьякова. М.: Академия (Высшее профессиональное образование), 2004.
4. Неорганическая химия [Текст]: учебник: 3т./ А.А. Дроздов и др./ под ред. Ю.Д.Третьякова. М.: Академия (Высшее профессиональное образование), 2007.
5. Периодические свойства атомов [Текст]: Учеб. пособ: Варламова Т.М., Акмаева Т.А. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. — 37 с.
6. Справочник по общей и неорганической химии [Текст]: Учеб. пособ: Лидин Р.А. М., «Просвещение», 1997. –256 с.
7. Контрольные тематические материалы самостоятельной подготовки студентов 1 курса направление 18.03.01 «Химическая технология»
Варламова Т.М., Акмаева Т.А. Учеб. пособ. – Саратов, 2015.–48с.
<http://library.sgu.ru> ID= 1216.
8. Материалы для подготовки и контроля знаний по курсу «Общая и неорганическая химия». Направление 18.03.01 «Химическая технология»
Варламова Т.М., Акмаева Т.А. Учеб. пособ. – Саратов, 2015.–41с.
<http://library.sgu.ru> ID= 1410.
9. Металлы-катализаторы химико-технологических процессов . Направление 18.03.01 «Химическая технология» Варламова Т.М. Учеб. пособ. – Саратов, 2016. –43с. [Электронный ресурс] ID= 1712.